

PERIODICAL ROOM  
RECEIVED 1901 Chemical Lib.

DEC 9 1915  
ANIV. OF MICHAEL  
LIBRARY

MONATSHEFTE  
FÜR

CHIMIE

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN

DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. IX. HEFT.

NOVEMBER 1915.

(AUSGEGEBEN AM 4. NOVEMBER 1915.)

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)

FÜR SEPTEMBER UND OKTOBER WURDE DER AKADEM. FERIEN  
WEGEN KEIN HEFT AUSGEGEBEN.

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

## INHALT.

	Seite
Meyer H., Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. I. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor . . . . .	719
— Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln. II. Mitteilung: Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren . . . . .	723
— und Beck E., Ritter v., Über das symmetrische Triaminopyridin	731
Hopfgartner K., Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	751
Georgievics G., v., Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte . . . . .	771
Hevesy G., v. und Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 76. Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen .	795
Hofmann A., Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoësäuren . .	805
Steiner K., Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	825
Stepnyczka-Marinković A., Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	831

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Miller W., Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung.)

Kremann R. und Borjanovics V., Über die Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Mit 8 Textfiguren.)

— und Schniderschitsch N., Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol. (Mit 3 Textfiguren.)

— Über die Energieänderungen binärer Systeme. VII. Mitteilung: Über die Mischungswärme binärer Gemische. (Mit 1 Textfigur.)

— Wischo F. und Paul R., Die Chlumsky'sche Lösung im Lichte der Phasenlehre. (Mit 3 Textfiguren.)

— und Borjanovics V., Beiträge zur Kenntnis der Polyjodide. III. Mitteilung: Untersuchung des Systems CuJ—J<sub>2</sub>. (Mit 1 Textfigur.)

Kirpal A. und Bühn Th., Methoxylbestimmung schwefelhaltiger Verbindungen. (Mit 1 Textfigur.)

Kornfeld G., Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen.

— Über Hydrate in Lösung. (Mit 1 Textfigur.)

# Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln

## I. Mitteilung

### Über den direkten Ersatz von Sulfogruppen durch Chlor

Von

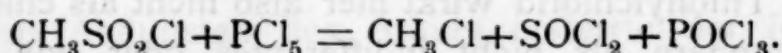
Hans Meyer

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Die ersten Beobachtungen über den direkten Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor hat Carius<sup>1</sup> gemacht.

Wie er fand, werden Methyl- und Äthylsulfochlorid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150 bis 160° in Chlor-methyl, respektive Chloräthyl, Thionylchlorid und Phosphor-oxychlorid umgewandelt:



Die gleiche Reaktion, auf das im Laboratorium von Carius durch Kimberly dargestellte »Naphthylthionchlorür« (Naphtalin- $\alpha$ -sulfochlorid) angewandt, führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu  $\alpha$ -Chlornaphtalin.

Im Jahre 1872 hat dann Barbaglia<sup>2</sup> beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium mit überschüssigem Phosphorpenta-

<sup>1</sup> Annalen, 114, 140 (1860).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 5, 272 (1872).

chlorid Benzylchlorid und haben Barbaglia und Kekulé<sup>1</sup> beim Destillieren von benzolsulfosaurem Kalium mit Pentachlorid oder beim Erhitzen unter Druck auf 200° Chlorbenzol und aus *p*-Phenolsulfochlorid Dichlorbenzol erhalten.

Rimarenko<sup>2</sup> und Cleve<sup>3</sup> haben  $\beta$ -Chlornaphthalin durch Destillation von Naphtalinsulfochlorid mit  $\text{PCl}_5$  dargestellt.

Wie für die Darstellung der Carbonsäurechloride und der Chloride der aromatischen Sulfosäuren hat sich nun bei Versuchen, die ich mit Karl Schlegl vor längerer Zeit begonnen<sup>4</sup> und dann mit Robert Beer fortgesetzt habe, auch für den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor das Thionylchlorid den Phosphorchloriden als wesentlich überlegen erwiesen, ja es hat den Anschein, als ob die Reaktion von Carius ihren glatten Verlauf in Fällen, wo unter Druck gearbeitet wurde, nur dem bei der Reaktion mit entstehenden Thionylchlorid verdanke. Das kann im übrigen nicht wundernehmen, denn die leichte Beweglichkeit, welche die Sulfogruppe unter Umständen erhält, erscheint zumeist durch Lösung in nicht wässerigen Lösungsmitteln veranlaßt. In einer folgenden Mitteilung wird darauf näher eingegangen.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfosäurechloride.

Läßt man Thionylchlorid bei 160 bis 180° mehrere Stunden lang auf aromatische Sulfosäuren einwirken, so wird die Sulfogruppe glatt in Form von Schwefeldioxyd abgespalten und der zugehörige chlorierte Kohlenwasserstoff gebildet.

Das Thionylchlorid wirkt hier also nicht als chlorierendes Agens, sondern als nicht indifferentes oder, wie man vielleicht einfacher sagen könnte, als differentes Lösungsmittel.

Daß auch bei Abwesenheit des Thionylchlorids und wirksamer Lösungsmittel überhaupt die Reaktion



<sup>1</sup> Berl. Ber., 5, 876 (1872).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 9, 665 (1876).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 10, 1723 (1877).

<sup>4</sup> Mon. f. Ch., 34, 565 (1913).

statthat, respektive statthaben kann, wurde in mehrern Fällen konstatiert. Die Ausbeute war aber in keinem Fall gut. Die Hauptmenge des Sulfochlorids bleibt vielmehr auch beim Erhitzen auf 200° übersteigende Temperaturen unverändert (namentlich bei Benutzung von Lösungsmitteln, die wie Tetrachlorkohlenstoff ganz indifferent sind) oder wird in komplizierter Weise verwandelt.

Es ist auch nicht notwendig, die Sulfosäurechloride zu isolieren, man kann vielmehr direkt von den fast immer leichter zugänglichen Alkalisalzen ausgehn; denn auch die hierbei als Neben- oder Hauptprodukt entstehenden Sulfosäureanhydride werden bei der weitern Einwirkung des Reagens in die Sulfochloride verwandelt.

Dementsprechend kann man auch die Sulfosäureanhydride in Chlorderivate der betreffenden Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Die Reaktionstemperatur ist von der Natur der Sulfosäure abhängig. Im allgemeinen wird man bei 160 bis 180° arbeiten; in der Anthrachinonreihe muß man manchmal auf 200 bis 220° hinaufgehn.

### Beispiele.

2 g Parachlorbenzolsulfosäure wurden mit 4 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid 7 Stunden lang im Einschlußrohr auf 180° erhitzt.

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, mit Lauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein farbloses Öl über, das mit Äther gesammelt wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand. Schmelzpunkt 51 bis 52°, nach dem Umkristallisieren aus wenig Äther und Abpressen Schmelzpunkt 52 bis 53°. Der Mischungsschmelzpunkt mit reinem Paradichlorbenzol zeigte keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

3 g benzolsulfosaures Natrium, in gleicher Weise behandelt, lieferten ausschließlich bei 132° siedendes Chlorbenzol. Dasselbe Resultat wurde mit Benzolsulfosäureanhydrid erhalten (Reaktionstemperatur 160 bis 170°).

Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäure und Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure in Form der Natriumsalze und als freie Säuren auf 200 bis 220° 8 bis 9 Stunden lang erhitzt, gaben die entsprechenden Chloranthrachinone, doch war namentlich das  $\alpha$ -Chloranthrachinon nicht leicht zu reinigen. Wahrscheinlich tritt teilweise Umlagerung der Sulfosäure bei der hohen Reaktionstemperatur ein.

## Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln

### II. Mitteilung

## Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren

Von

Hans Meyer

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

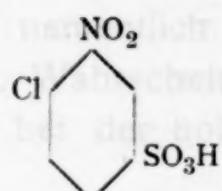
Als die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Reaktion auf nitrierte Sulfosäuren angewendet wurde, zeigte es sich, daß durch Thionylchlorid bei hoher Temperatur in glatter Reaktion Abspaltung des Salpetersäurerestes und Ersatz desselben durch das Halogen erfolgt, ein Resultat, das vor allem in der Benzolreihe außerordentlich überraschend erscheinen mußte, weil ja hier die Nitrogruppe selbst durch die stärksten bekannten Chlorierungsmittel nicht entfernt werden kann.<sup>1</sup>

In Thionylchlorid wird dagegen — und ebenso verhalten sich, wie später gezeigt werden wird, eine Reihe anderer Atomgruppen — die  $\text{NO}_2$ -Gruppe leicht beweglich und wird in vollkommen glatter Reaktion gegen Chlor ausgetauscht.

<sup>1</sup> Siehe dazu das Lehrbuch von V. Meyer und Jacobson, II. (2), 329.

**Beispiele.**

1. 2 g Chlornitrobenzolsulfosäure



wurden mit  $4 \text{ cm}^3$  Thionylchlorid 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160 bis 180° erhitzt. Das nach dem Erkalten geöffnete Rohr zeigte Druck und ließ ein an der Luft braun werdendes Gas ausströmen.

Der flüssige Röhreninhalt wurde mit Lauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein farbloses Öl über, das bei Winterkälte erstarrte und nur Spuren von Stickstoff enthielt. Schmelzpunkt 12 bis 16°.

Die Substanz siedete vollständig zwischen 210 bis 213° (748 mm Druck) und erstarrte nach der Destillation beim Abkühlen zu einer bei 16° schmelzenden Krystallmasse.

Die Analyse und die physikalischen Konstanten des nunmehr vollkommen stickstofffreien Produktes erwiesen es als reines 1, 2, 4-Trichlorbenzol.

0.1816 g gaben 0.4283 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	58.8	58.4

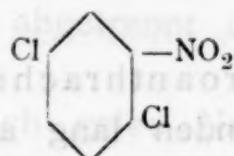
2. Parachlornitrobenzol, in gleicher Weise behandelt, lieferte eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanz von charakteristischem Geruch, die stickstoff- und schwefelfrei war, aus Alkohol umkrystallisiert sowohl für sich als auch mit Paradichlorbenzol gemischt bei 53° schmolz und sich auch durch die Analyse als mit letzterer Verbindung identisch erwies.

0.0452 g gaben 0.0885 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	48.3	48.4

## 3. Paradichlornitrobenzol,



in der beschriebenen Weise behandelt, ergab ein in der Kälte krystallisierbares Öl, das nach seinem Verhalten und der Analyse mit dem aus Chlornitrobenzolsulfosäure 1, 2, 4 erhaltenen Trichlorbenzol identisch war.

0·1433 g gaben 0·3364 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl .....	58·8	58·2

4. 4 g Nitrobenzol, mit 8 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid auf 140 bis 160° während 9 Stunden erhitzt, erwiesen sich als nahezu vollständig unverändert. Auch bei 160 bis 180° war in der gleichen Zeit keine wesentliche Umsetzung erfolgt. Bei 180 bis 200° war die Chlorbenzolbildung schon deutlich nachweisbar, bei 190 bis 200° war sie in 10 Stunden quantitativ.

Als der Versuch unter Zusatz von gepulvertem Bromkalium ausgeführt wurde, entstand auch nur Chlorbenzol.

5. *m*-Nitrobenzolsulfosäure. Hier verlief die Reaktion nicht ganz glatt. Nach 13 stündigem Erhitzen von 3 g Säure mit 6 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid auf 180 bis 200° war zwar in der Hauptmenge Dichlorbenzol entstanden, das durch den Siedepunkt (176° nach Siwoloboff) und durch die immerhin genügend stimmende Analyse (gefunden 51% Cl, berechnet 48·3%) identifiziert wurde, aber als Nebenprodukt wurden je nach der Einwirkungsdauer des Thionylchlorids entweder bei 82 bis 96° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln erhalten, die Halogen und Stickstoff, aber keinen Schwefel enthielten (Versuchsdauer 9 Stunden, Temperatur 180 bis 200°) oder, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, bei 13 oder mehr Stunden während der Erhitzung eine bei 165 bis 175° schmelzende stickstofffreie Substanz, die sehr chlorreich war.

Auf diesen Versuch wird noch weiter unten zurückgekommen werden.

6. 3 g 1, 5-Dinitroanthrachinon wurden mit  $6 \text{ cm}^3$  Thionylchlorid 10 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Lauge digeriert und aus Eisessig, Chlorbenzol und Nitrobenzol gereinigt.

Die so erhaltenen kleinen Kryställchen schmolzen bei 251°.

Die Analyse wies auf Dichloranthrachinon:

0.1565 g gaben 0.1452 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl .....	25.7	25.2

Mit reinem 1, 5-Dichloranthrachinon, das nach Eckert bei 248° schmilzt, gemischt, wurde die Substanz bei 248 bis 249° flüssig.

Mit Kupferpulver und konzentrierter Schwefelsäure trat die charakteristische Blaufärbung auf.

7. 2 g Orthonitroanisol wurden mit  $4 \text{ cm}^3$  Thionylchlorid 9 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das alkalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, das bei 195 bis 200° siedete. Die bei 195 bis 197° übergehende Hauptmenge ergab die für Orthochloranisol berechneten Analysenwerte.

0.1444 g lieferten 0.1436 g Chlorsilber.

0.1197 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0.2022 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl .....	24.9	24.6
CH <sub>3</sub> O .....	21.8	22.2

Ein Teil des Reaktionsproduktes war indessen bei der hohen Temperatur verseift worden, wie sich bei der Untersuchung der alkalischen Waschwässer ergab. Diese lieferten, nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt, ein gelbes öliges Destillat, das in der Kälte teilweise zu langen Krystallfäden erstarrte.

Auf Zusatz von Petroläther vermehrte sich die feste Ausscheidung. Sie wurde abgetrennt und aus Benzol umkristallisiert.

Es wurden so schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $66^\circ$  erhalten, deren Analyse auf die Formel eines Trichlorphenols stimmenden Chlorgehalt ergab.

0.0830 g lieferten 0.1784 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl .....	53.9	53.2

Schmelzpunkt (66 statt  $67^\circ$ ) und Siedepunkt (245 statt  $244^\circ$ ) weisen mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von 1, 2, 4-Trichlorphenol.

Aus der ölichen Mutterlauge konnte eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 210 bis  $215^\circ$  abgetrennt werden, die sich als Orthochlorphenol bestimmen ließ.

Wie sich aus dem Versuch mit Metanitrobenzolsulfosäure und aus dem zuletzt angeführten Versuch mit Nitroanisol ergibt, kann das Thionylchlorid unter Umständen direkt chlorierend wirken.

Das ergab sich besonders auffällig bei dem Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf gewisse Naphtalinderivate; die dabei erhaltenen Resultate waren so wenig durchsichtig, daß es notwendig erschien, zunächst einmal nichtsubstituierte Kohlenwasserstoffe zu untersuchen.

Dabei ergab sich das wichtige Resultat, daß echte Benzolkerne (wie im Benzol, im Diphenyl oder Anthrachinon) auch bei  $200^\circ$  weit überschreitenden Temperaturen von Thionylchlorid durchaus nicht angegriffen werden, daß aber durch die Nachbarschaft oder, richtiger gesagt, Gegenwart gewisser Atome oder Atomgruppen im Molekül auch Kernwasserstoff durch Chlor substituierbar werden kann und daß aliphatische Substanzen sowie aliphatische Seitenketten — und dahin muß man auch die eine Hälfte des Naphtalinmoleküls rechnen — in sehr vielen Fällen außerordentlich glatt substituiert werden.

### Chlorierungen mit Thionylchlorid unter Druck.

1. Naphtalin. 3 g Naphtalin wurden mit 6  $cm^3$  Thionylchlorid 9 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Der Kohlenwasserstoff löst sich im Thionylchlorid mit violetter Farbe. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung dunkelgrün.

Nach der Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids mit Lauge wurde mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei, wenn auch langsam, fast alles überging. Das destillierte, schön krystallisierte, farblose Produkt wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt 63 bis 64° aus Alkohol umkrystallisiert.

0.0779 g lieferten 0.1118 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl .....	35.5	36.0

Um die Konstitution des Produktes aufzuklären — die Dichlornaphtaline sind in der Literatur nur recht oberflächlich beschrieben —, habe ich zunächst versucht, durch Permanganat oder andere Oxydationsmittel zu den entsprechenden Phtalsäuren zu gelangen. Das ist aber nicht gelungen.

Guten Erfolg hatte aber die gemäßigte Oxydation, die zum Naphtochinon führte. Es wurde folgendermaßen vorgegangen.

2 g Dichlornaphtalin wurden in 30  $cm^3$  Eisessig gelöst und in eine Lösung von 7 g Chromtrioxyd in 70  $cm^3$  Eisessig, der ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt worden war,<sup>1</sup> einfließen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt.

Dann wird in die zirka zehnfache Menge Wasser gegossen und das ausgeschiedene Chinon aus Alkohol umkrystallisiert. Schließlich wird noch im Vakuum sublimiert, wobei die Substanz vollkommen rein in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 174° erhalten wird. Nebenprodukte wurden in nennenswerter Menge nicht erhalten. Aus den Eigenschaften dieses Chinons folgt, daß es aus dem 1,4-Di-

<sup>1</sup> Siehe dazu Eckert, M. 35, 294 (1914).

chlornaphthalin hervorgegangen sein muß, mit dem sonach das Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf Naphtalin identisch ist.

2. Azobenzol. Bei 180 bis 200° wurde ein nicht näher untersuchtes gelbrotes Öl und ein Gemisch fester Substanzen erhalten.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Eisessig konnte dieses Gemisch in seine beiden Komponenten, eine bei 134 bis 138° und eine bei 182 bis 185° schmelzende Substanz, zerlegt werden.

Erstere Substanz erwies sich als 2, 2'-Dichlorazobenzol, das nach den Literaturangaben bei 137° schmilzt. 0.0417 g gaben 0.0486 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	28.3	28.7

Die zweite Substanz erwies sich als das isomere 4, 4'-Dichlorazobenzol (Schmelzpunkt 183 bis 184°).

0.0358 g gaben 0.0411 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	28.3	28.4

### Chlorierung von Seitenketten.

Der Ersatz von einem, zweien oder allen drei Wasserstoffatomen in methylierten aromatischen Verbindungen gelingt leicht, wenn man die Reaktionstemperatur noch etwas höher hält. Im allgemeinen empfiehlt es sich, bei 230 bis 250° zu arbeiten.

Es wurde so aus Toluol Benzylidenchlorid und Benzotrichlorid, aus  $\alpha$ -Methylanthrachinon Mono- und Dichlormethylanthrachinon erhalten. Mit einiger Vorsicht und namentlich unter Benutzung von Verdünnungsmitteln (Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol) kann man auch die Reaktion

in zwei Phasen zerlegen, so z. B. aus Toluolsulfosäuren Chlortoluole darstellen.

Interessant ist namentlich, daß man in der geschilderten Weise eine Reihe von Chlorbenzoësäuren erhalten kann, die sonst nicht leicht zugänglich sind.

So habe ich aus dem Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf Ortho- und Paratoluolsulfochlorid durch Verkochen mit Wasser in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Chlorbenzoësäuren erhalten und ebenso, sogar bei noch niedrigerer Temperatur (200 bis 220°) aus den entsprechenden Nitrotoluolen.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktion in der Metareihe nie ganz so glatt verläuft, was sich, wie schon weiter oben angedeutet wurde, namentlich in der Naphtalinreihe geltend macht.

Auf den Ersatz anderer Atome und Atomgruppen bei der geschilderten Reaktion gedenke ich bei anderer Gelegenheit zurückzukommen; es sei nur daran erinnert, daß J. Pollak,<sup>1</sup> dem ich seinerzeit von meinen Beobachtungen Mitteilung machte, imstande war, auch  $\text{SCH}_3$ -Gruppen gegen Chlor auszutauschen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 1449 (1914).

# Über das symmetrische Triaminopyridin

Von

Hans Meyer und Erich Ritter v. Beck

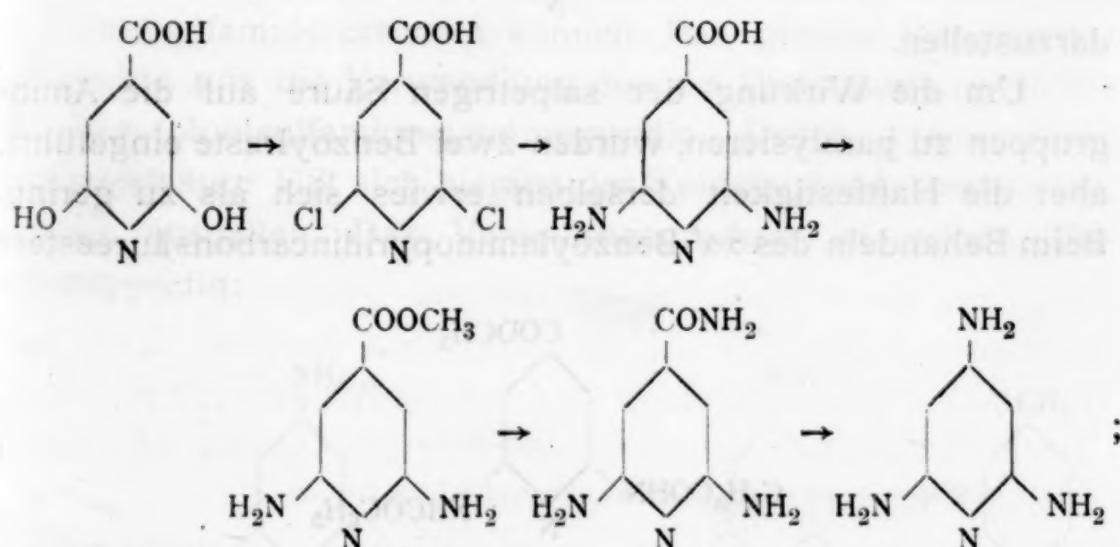
Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Nach der Erschließung von Methoden zur Gewinnung der Diaminopyridine<sup>1</sup> erschien es verlockend, auch ein Triaminopyridin darzustellen.

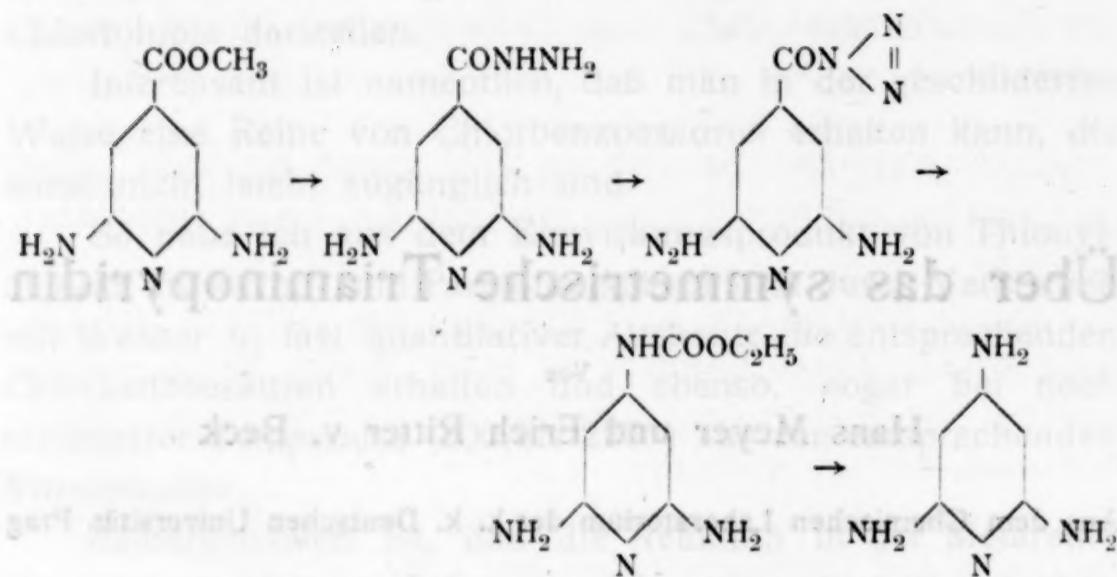
Hierfür bot sich in der leicht zugänglichen Citrazinsäure ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Wir hofften zunächst, die Dioxyisonicotinsäure im Wege über die Dichlorisonicotinsäure in Diaminopyridincarbonsäure und weiter nach den Abbaumethoden von Hofmann oder von Curtius in Triaminopyridin verwandeln zu können:

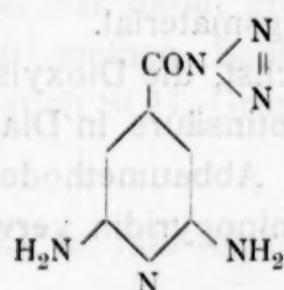


<sup>1</sup> Hans Meyer mit Mally, Staffen und Tropsch, Monatshefte für Chemie, 33, 393 (1912); 34, 517 (1913); 35, 189, 207 (1914).

respektive:

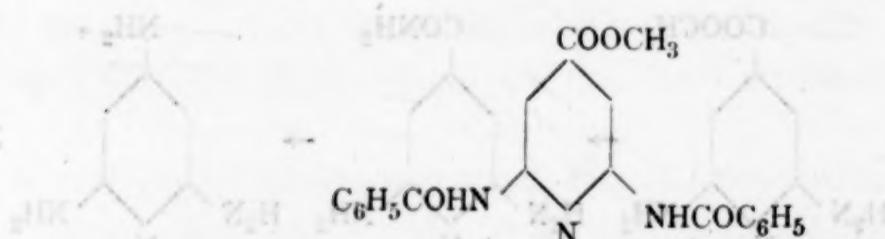


Die Darstellung der Diaminopyridincarbonsäure ist uns zwar nach mehreren vergeblichen Anläufen gelungen, aber das daraus erhaltene Amid ließ sich nicht mit alkalischer Bromlauge abbauen, und auch das Verfahren von Curtius führte nicht zum Ziel, da es nicht gelang, das Azid:



darzustellen.

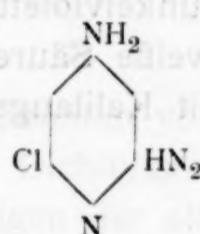
Um die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Amingruppen zu paralysieren, wurden zwei Benzoylreste eingeführt, aber die Haftfestigkeit derselben erwies sich als zu gering. Beim Behandeln des  $\alpha\alpha'$ -Benzoylaminopyridincarbonsäureesters



mit Hydrazinhydrat wurde Diaminopyridincarbonsäurehydrazid erhalten.

Nunmehr wurde versucht, zunächst die Aminogruppe in die  $\gamma$ -Stellung einzuführen und aus dem so erhaltenen Dichloraminopyridin durch Einwirkenlassen von Ammoniak zum gesuchten Ziele zu gelangen.

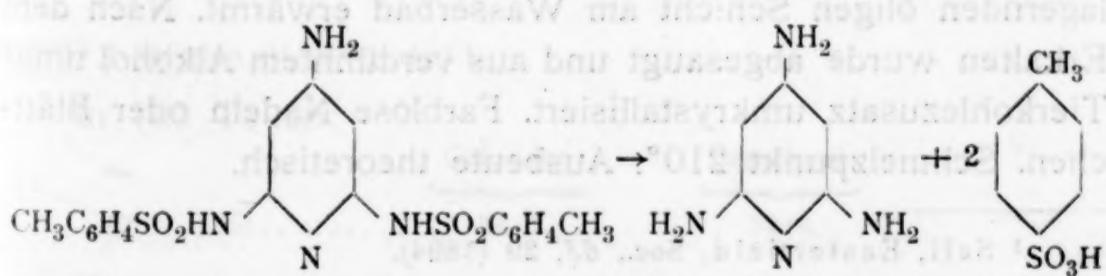
Durch den Eintritt der Aminogruppe wird aber das  $\alpha$ -ständige Halogen, das doch sonst durch so große Labilität ausgezeichnet ist, ganz außerordentlich fixiert, so daß wir zwar eben noch — unter Zuhilfenahme von Kupfer als Katalysator — imstande waren, ein Chlordiaminopyridin



zu gewinnen, aber in keiner Weise auch das zweite Chloratom zur Reaktion zwingen konnten.

Nachdem diese und manche andere Versuche (so der direkten Einführung von Ammoniak in Citrazinsäure oder ihre Derivate) fehlgeschlagen hatten, haben wir schließlich doch, und zwar in recht einfacher Weise und glatt verlaufender Reaktionsfolge zum Triaminopyridin gelangen können.

Bekanntlich haben Ullmann und Billig<sup>1</sup> die Halogenatome des 1,4-Dichloranthrachinons durch den Rest des *p*-Toluolsulfamids ersetzen können. Das gleiche Reagens ermöglichte uns die Verwandlung des  $\alpha\alpha'$ -Dichloraminopyridins in Di-*p*-toluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin. Durch konzentrierte Schwefelsäure läßt sich hieraus der Toluolsulfosäurerest leicht wieder abspalten. Das Verseifungsprodukt ist reines Triaminopyridin:

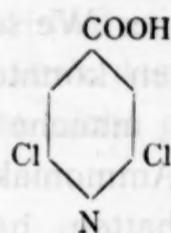


<sup>1</sup> Annalen, 381, 17 (1911).

## Experimenteller Teil.

Die Citrazinsäure erhielten wir in guter Ausbeute nach dem Verfahren von A. Behrmann und A. W. Hofmann als gelbes Pulver, das nur mit Wasser gewaschen zu werden brauchte und schon nahezu reine Säure ergab. Die weitere Reinigung konnte leicht ausgeführt werden durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen der filtrierten Lösung mit Salzsäure. Doch war auf diesem Weg eine schwache Grünfärbung der Säure nicht zu vermeiden. Die alkalische Lösung der Citrazinsäure war dunkelviolett gefärbt und fluoreszierte sehr stark blau. Rein weiße Säure erhielten wir durch Verseifung des Amids<sup>1</sup> mit Kalilauge und nachheriges Fällen mit Salzsäure.

### Darstellung der $\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäure.



Besser als nach der Vorschrift von Behrmann und Hofmann,<sup>2</sup> die die Chlorierung der Citrazinsäure mit Phosphor-pentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid durchführten, gelingt die Dichlorisonicotinsäure nach K. Bittner,<sup>3</sup> der zur Chlorierung lediglich Phosphoroxychlorid verwendet.

Wir führten die Darstellung in der Weise durch, daß wir Citrazinsäure mit der dreifachen Menge Phosphoroxychlorid im Bombenrohr durch 4 Stunden auf etwa 200° erhielten. Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen und kurze Zeit bis zum Erstarren der dunkel gefärbten, am Boden lagernden ölichen Schicht am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 210°. Ausbeute theoretisch.

<sup>1</sup> Sell, Easterfield, Soc., 65, 29 (1894).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 17, 2694 (1884).

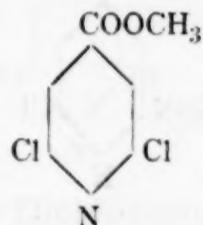
<sup>3</sup> Berl. Ber., 35, 2933 (1902).

0·1635 g Säure ergaben 0·2438 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	36·89	36·95

### Der Methylester der Dichlorisonicotinsäure



wurde dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Dichlorisonicotinsäure in Methylalkohol. Nach dem Absättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas fiel der Ester in schwach gelblich gefärbten, schönen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol farblos wurden und beim langsamen Erkaltenlassen der sehr verdünnten Alkohollösung eine Länge von mehreren Zentimetern erreichten. Zur Analyse wurde der so gereinigte Ester in wenig starkem Alkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser verdünnt. Dabei fiel der Ester als weißer Krystallbrei von ganz kleinen Nadeln aus, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Schmelzpunkt 82°.

Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther.

0·0976 g ergaben 0·1103 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH <sub>3</sub> O.....	14·9	15·1

0·1085 g lieferten 0·1503 g AgCl.

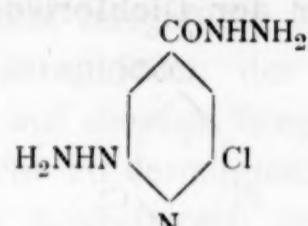
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	34·7	34·4

Nun schritten wir an die Darstellung des Hydrazids, indem wir Hydrazinhydrat in kleinem Überschuß auf den

Methylester einwirken ließen. Die Reaktion ging aber weiter als beabsichtigt, und ein Chloratom wurde unter Ersatz der Hydrazogruppe abgespalten. Es entstand so das

**$\alpha$ -Hydrazo- $\alpha$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid.**



Dichlorisonicotinsäuremethylester wurde mit zirka 15% Überschuß an Hydrazinhydrat überschichtet. Auf dem Wasserbade trat nach einigen Minuten vollständige Lösung unter Gelbfärbung ein. Nach kurzem Stehnlassen am Wasserbad erstarrte die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei gelblich gefärbter, kleine Büschelchen bildender Nadeln, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Das auf diese Weise gewonnene rohe Hydrazid wurde aus sehr stark verdünntem, heißen Alkohol umkristallisiert und wuchs beim Erkalten in Gestalt kleiner, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 226° (unter Rotfärbung) an. Beim Erhitzen etwas über den Schmelzpunkt zersetzte sich das Hydrazid unter Braunfärbung.

Löslich in heißem Wasser, verdünntem Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

0·1743 g ergaben bei 744 mm und 22° 54·6 cm³ feuchten Stickstoff.

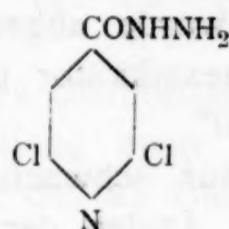
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	34·5	34·7

Da, wie schon oben bemerkt, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Methylester der Dichlorisonicotinsäure ohne Anwendung eines Lösungsmittels das eine der beiden  $\alpha$ -ständigen Chloratome durch die Hydrazogruppe ersetzt wurde, was nicht im Sinn der Abbaufolge zum Dichloraminopyridin lag, wurde versucht, diesem Übelstand

vorzubeugen. Dies gelang auch, als die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Methylester in einem geeigneten Lösungsmittel — Äthylalkohol — vorgenommen wurde.

$\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäurehydrazid.



Der Methylester der Dichlorisonicotinsäure wurde in der Kälte in Äthylalkohol gelöst und die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat (zirka 15 % Über- schuß) versetzt. Selbst nach fünfstündigem Kochen am Rück- flußkühler schied sich das Hydrazid nicht ab. Der Kolben- inhalt wurde nun auf die Hälfte eingedampft, worauf beim Erkalten das Hydrazid als schwach gelb gefärbter Krystall- brei von kleinen Nadelchen sich abschied. Aus verdünntem Alkohol erhielt man es in glänzend weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

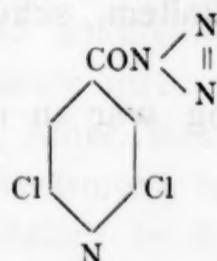
0.0631 g lieferten bei 745 mm und 23° 11.9 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	20.7	20.4

Löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Eisessig; in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol erst beim Erwärmen.

$\alpha\alpha'$ -Dichlorisonicotinsäureazid.

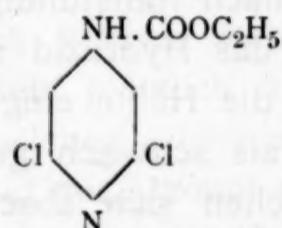


5 g Dichlorisonicotinsäurehydrazid wurden in einem Becherglas mit 400 cm<sup>3</sup> Wasser überschüttet und 30 cm<sup>3</sup>

2 normaler Salzsäure dazugegeben. Nach einiger Zeit und mehrmaligem Durchschütteln trat klare Lösung ein. Das Becherglas wurde nun in Eis gekühlt und 3·5 g Natriumnitrit in konzentrierter wässriger Lösung unter Umrühren zufüßen gelassen. Das Azid schied sich als weißer Schaum auf der Flüssigkeit ab, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 89°.

Das Azid verpufft nur schwach auf dem Platinspatel, im Gegensatz zu andern Aziden der Pyridinreihe. Es reizt die Nasenschleimhäute ziemlich stark.

*αα'-Dichlorisonicotinsäureurethan.*



Dichlorisonicotinsäureazid wurde mit der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, dann der überschüssige Alkohol abdestilliert und das Urethan im Vakuum über Schwefelsäure zum Auskristallisieren gebracht. Aus sehr stark verdünntem Alkohol, von dem ein großer Überschuß genommen werden mußte, erhielt man es in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Wird durch Reiben elektrisch.

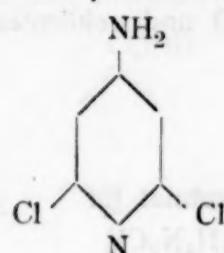
Löslich in Alkohol und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig (Benzol beim Erwärmen), unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

Die Äthoxylbestimmung war in normaler Zeit beendigt.

0·1076 g lieferten 0·1059 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \dots \dots$	18·9	19·1

**$\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin.**

Die Verseifung des Dichlorisonicotinsäureurethans zum Dichloraminopyridin gelang zwar mit alkoholischem Kali, das bei der Darstellung des  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridins sich als geeignet erwiesen hatte,<sup>1</sup> doch waren die Ausbeuten unbefriedigend. Erst als die Verseifung des Urethans mit wässrig-alkoholischer Lauge durchgeführt wurde, war das Ergebnis zufriedenstellend und die Ausbeute nahezu quantitativ.

24 g Dichlorisonicotinsäureurethan wurde in nicht zu viel heißem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 14 g KOH in Wasser versetzt und am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden erhalten. Da beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Urethans mit Kalilauge das Urethan teilweise wieder ausgefallen war, wurde während des Siedens Alkohol bis zur klaren Lösung nachgegossen. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluß war die Verseifung beendet.

Die Flüssigkeit hatte, über Nacht stehn gelassen, das  $\alpha\alpha'$ -Dichlor- $\gamma$ -aminopyridin in prachtvollen farblosen Nadeln abgeschieden, die nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei  $176^\circ$  schmolzen.

Das alkalische Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, auf Ton abgepreßt und mehrmals mit trockenem Benzol extrahiert. So konnten die restlichen Mengen des Dichloraminopyridins gewonnen werden. Ausbeute 15 g.

Sublimiert unzersetzt. Zeigt schwache Carbylaminreaktion. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden auch in der Wärme nicht reduziert.

Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton (Eisessig und Chloroform erst beim Erwärmen), unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Ammoniak.

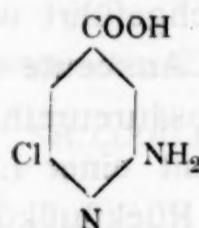
<sup>1</sup> H. Meyer und J. Mally, Monatshefte für Chemie, 33, 393 (1912).

I. 0.2038 g ergaben bei 740 mm und 22° 31.7 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.  
 II. 0.1477 g gaben, mit CuO und gekörntem PbCrO<sub>4</sub> verbrannt, 0.1982 g CO<sub>2</sub> und 0.0323 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_4N_2Cl_2$	Gefunden	
		I	II
C .....	36.8	—	36.60
H .....	2.5	—	2.5
N .....	17.2	17.1	—

**$\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -chlorpyridin- $\gamma$ -carbonsäure.**



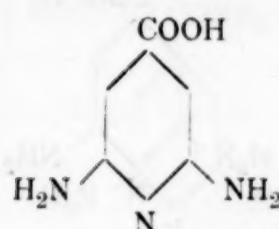
Dichlorisonicotinsäure<sup>1</sup> wurde mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak 8 Stunden im Autoklaven auf ungefähr 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare, gelblich gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt. Dabei ging die Aminochlorpyridincarbonsäure, die in der neutralen und schwach sauren Lösung ausgefallen war, wieder in Lösung und etwas unveränderte Dichlorisonicotinsäure blieb ungelöst zurück. Nach dem Filtrieren wurde die saure Flüssigkeitsmenge mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, wobei die Aminochlorpyridincarbonsäure in gelben kleinen Nadeln erhalten werden konnte. Sie wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und schmilzt auf dem Platinspatel bei hoher Temperatur unter Zersetzung.

I. 0.0851 g lieferten 0.0693 g AgCl.  
 II. 0.1954 g gaben bei 730 mm und 24° 30.4 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Cl .....	20.55	20.14	—
N .....	16.25	—	16.65

<sup>1</sup> Sell, Dootson, Soc., 71, 1075 (1897).

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure.**

Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak (bei 0° gesättigt) auf 210° im Autoklaven unter Zusatz von etwas Kupferbronze konnte der Ersatz beider Chloratome durch die Aminogruppe erreicht werden. Nach dem Erkalten wurde der Autoklaveninhalt von der Kupferbronze abfiltriert und mit überschüssiger verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die Diaminopyridincarbonsäure in Lösung ging, während wenig unveränderte Dichlorisonicotinsäure ungelöst blieb. Nach dem Filtrieren und Abstumpfen des Filtrats mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion fiel die Säure als gelbes Pulver aus, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure konnte eine annähernd reine Säure erhalten werden.

Am Platinspatel verkohlte die Säure, ohne zu schmelzen, während die Aminochlorpyridincarbonsäure, wie schon früher erwähnt, bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmolz.

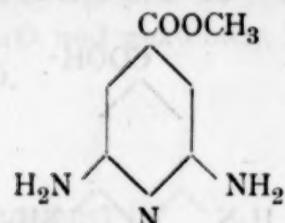
Durch Verseifen des weiter unten beschriebenen Amids mit Kalilauge und vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion erhielt man die Säure in schönen farblosen Nadeln. Die Versuche, diese Säure durch Einwirkung von Ammoniak auf Citrazinsäure zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

**Stickstoffbestimmung in der rohen Säure:**

0·1179 g ergaben bei 752 mm und 24° 28·2 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	26·34	27·45

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäuremethylester.**

$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridincarbonsäure wurde in Methylalkohol suspendiert und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach längerem Einleiten trat vollständige Lösung ein. Beim Sättigen dieser alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas setzte sich  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäuremethylesterdichlorhydrat in grünlichgelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 208° (unter Zersetzung) ab. Es wurde möglichst gut abgesaugt und ließ sich nur sehr schwer unzersetzt umkristallisiert. Deshalb wurde von einer weiteren Reinigung abgesehen. Die Chlorbestimmung ergab, wie zu erwarten war, einen etwas zu hohen Wert.

0.2873 g Chlorhydrat ergaben 0.3521 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	30.32	29.79

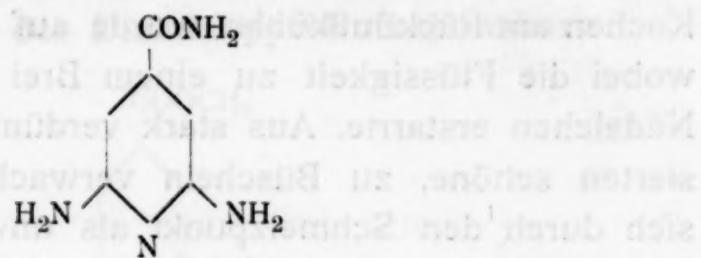
Das rohe Dichlorhydrat wurde mit Natriumbicarbonat in einer Reibschale zerrieben und mit Benzol am Rückflußkühler extrahiert. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des überschüssigen Benzols verblieb der Ester in seidenglänzenden Nadeln, die einen Stich ins Gelbliche zeigten und sich zu einem Filz zusammenlegten. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt er bei 173°. Wird durch Reiben elektrisch.

Schon in der Kälte sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, beim Erwärmen in Benzol, Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Äther. Die Lösungen des Esters zeigen blaue Fluoreszenz.

0.1175 g ergaben bei der Methoxylbestimmung 0.1649 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH <sub>3</sub> O.....	18.52	18.56

**$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäureamid.**

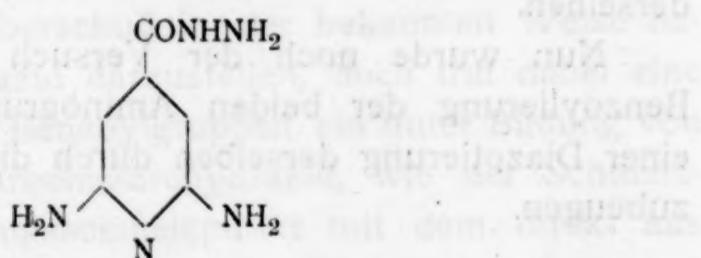
Beim Übergießen von Diaminopyridincarbonsäuremethyl-ester (zirka 1 Gewichtsteil) mit dem stärksten, etwa 36prozentigen Ammoniak des Handels (4 bis 5 Gewichtsteile) und längerm Stehnlassen, wobei wiederholt geschüttelt wurde, schied sich das Amid in schwach gelb gefärbten, rechteckigen Blättchen ab, die aus heißem Wasser in schönen farblosen Blättchen auskristallisierten und vierstrahlige Sternchen bildeten. Aus der ammoniakalischen Mutterlauge konnten durch freiwilliges Verdunsten derselben noch weitere Mengen des Amids gewonnen werden. Schmelzpunkt 256° unter Braunfärbung.

0·1321 g ergaben bei 735 mm und 23° 44·0 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	36·83	36·84

Bei dem Versuch, das Amid nach Hofmann abzubauen, entstand eine bromhaltige Substanz, die noch näher untersucht werden wird. Die weiteren Versuche mußten vorläufig wegen Mangels an Material bis zu einem geeigneten Zeitpunkt zurückgestellt werden.

 **$\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid.**

Der Methylester der Diaminopyridincarbonsäure wurde in alkoholischer Lösung mit einem ungefähr 15prozentigen

Überschuß an Hydrazinhydrat versetzt. Nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde auf die Hälfte eingedampft, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei gelb gefärbter, kleiner Nadelchen erstarrte. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisierten schöne, zu Büscheln verwachsene Nadeln aus, die sich durch den Schmelzpunkt als unveränderter Methylester herausstellten.

Nun wurde der Methylester direkt mit Hydrazinhydrat behandelt, wobei schon in der Kälte, besser beim Erwärmen am Wasserbad die Umsetzung in das Hydrazid glatt vor sich ging. Die kleinen, farblosen, rechteckigen Blättchen wurden einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildeten dann schöne farblose Nadeln, die im offenen Schmelzpunktsrörchen bei  $260^\circ$  unter Dunkelrotfärbung schmolzen und sublimierten, während im beiderseits zugeschmolzenen Rörchen der Schmelzpunkt unter orangefärbung bei  $268^\circ$  lag.

0.1691 g ergaben bei 744 mm und  $22^\circ$   $63.8 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

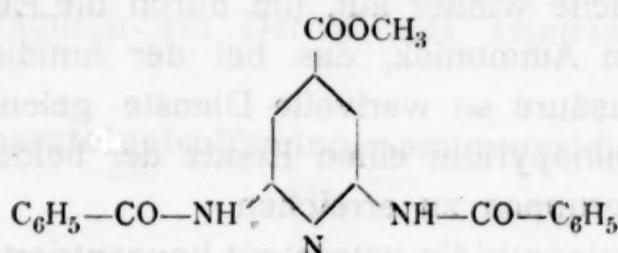
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	41.61	41.91

Die Versuche, mittels der Curtius'schen Abbaufolge von der  $\alpha\alpha'$ -Diaminoisonicotinsäure auf direktem Weg zum entsprechenden  $\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin zu gelangen, mußten aufgegeben werden, weil es nicht möglich war, das Hydrazid in das Azid überzuführen; die salpetrige Säure machte immer ihren zerstörenden Einfluß auf die beiden  $\alpha$ -ständigen Aminogruppen geltend, wahrscheinlich unter Diazotierung derselben.

Nun wurde noch der Versuch gemacht, durch eine Benzoylierung der beiden Aminogruppen des Methylesters einer Diazotierung derselben durch die salpetrige Säure vorzubeugen.

**Benzoylderivat  
des Methylesters der Diaminopyridincarbonsäure.**



Der Methylester der  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäure wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, die Reaktionsflüssigkeit in Methylalkohol eingetragen, das abgeschiedene Benzoylderivat abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Nach dem weiteren Auskochen mit Methylalkohol, um Spuren von Benzoylchlorid und etwa gebildete Benzoësäure zu entfernen, verblieb der benzoylierte Methylester, der auch in heißem Alkohol unlöslich war, in Form kleiner weißer Nadelchen, die bei  $120^\circ$  getrocknet wurden. Schmelzpunkt im beiderseits zugeschmolzenen Röhrchen  $312^\circ$ .

Sehr schwer löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Wird durch Reiben sehr stark elektrisch.

0·1077 g ergaben bei 735 mm und  $28^\circ$   $10\cdot9 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	10·7	11·2

Der benzoylierte Methylester wurde mit möglichst wenig Alkohol zu einem Krystallbrei angerührt und mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuß in der bekannten Weise behandelt, um das Hydrazid darzustellen, doch trat dabei eine Abspaltung der beiden Benzoylgruppen ein unter Bildung von  $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin- $\gamma$ -carbonsäurehydrazid, wie der Schmelzpunkt und der Mischungsschmelzpunkt mit dem direkt aus dem Methylester der Diaminoisonicotsäure gewonnenen Hydrazid unzweideutig bewiesen.

Nach dem Fehlschlagen der Versuche, die Diaminopyridincarbonsäure direkt nach Curtius abzubauen, nahmen wir die Versuche wieder auf, um durch die Einwirkung von konzentriertem Ammoniak, das bei der Amidierung der Dichlorisonicotinsäure so wertvolle Dienste geleistet hatte, auf das Dichloraminopyridin einen Ersatz der beiden Chloratome durch Aminogruppen zu erreichen.

Dichloraminopyridin wurde mit konzentriertem Ammoniak einmal ohne, das anderemal mit einem geringen Zusatz von Kupferbronze, die schon bei der Darstellung der Diaminopyridincarbonsäure aus Dichlorisonicotinsäure auch in der Pyridinreihe ihre gute Wirkung als Katalysator gezeigt hatte, im Bombenrohr durch 4 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Beim Öffnen der beiden Bombenröhren zeigte sich, daß in dem Rohr ohne Kupferzusatz keine Reaktion eingetreten war. Der Inhalt erwies sich als unverändertes Dichloraminopyridin, das schon in dem starken Ammoniak im Rohr in Gestalt schöner farbloser Nadeln auskristallisiert war. Es trat also bei der Anwendung von Ammoniak allein kein Ersatz der Chloratome durch  $\text{NH}_2$  ein.

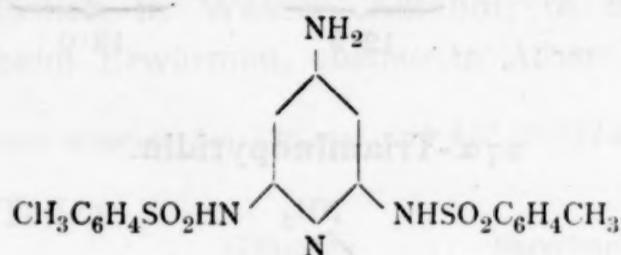
Im zweiten Rohr war eine Reaktion vor sich gegangen. Der Inhalt hatte dunkelbraune Farbe angenommen und wurde nach dem Filtrieren zwecks Darstellung eines nicht flüchtigen Chlorhydrates mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei Farbenumschlag von Braun in Gelb auftrat. Spuren von in Lösung gegangenem Kupfer entfernte man nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Das trockene Chlorhydrat wurde mit Soda innig gemischt und ziemlich oft mit Äther extrahiert. Wir erhielten so eine Substanz, die schwer rein zu isolieren war und nach der Analyse wahrscheinlich ein Diaminochlorpyridin sein dürfte.

Trotzdem diese Versuche ziemlich viel Material gekostet hatten, gelang es nicht, auf diesem Weg aus dem Dichloraminopyridin durch Einwirkung von Ammoniak das Triaminopyridin darzustellen.

Dagegen waren die Amidierungsversuche bei der Anwendung von Paratoluolsulfamid, wie schon erwähnt, von

Erfolg begleitet. Es gelang so, bei Anwesenheit von Kupfer, beide Chloratome durch den Paratoluolsulfaminrest zu ersetzen und dadurch ein Derivat des Triaminopyridins zu erhalten.

**Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin.**



1 g Dichloraminopyridin wurde mit 1·3 g Paratoluolsulfamid und 0·7 g reiner, calcinierter Soda unter Zusatz von etwas Kupferbronze in einer kleinen Reibschale innig gemischt und hierauf in einem kleinen Kölbchen im Ölbad durch 4 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Dabei sublimierte etwas unverändert gebliebenes Paratoluolsulfamid und blieb in Gestalt schöner Nadeln an den Wänden des Kölbchens haften.

Der Kölbcheninhalt wurde mit heißem, alkohol- und acetonhaltigem Wasser ausgelaugt und vom Kupfer abfiltriert. Beim Erkalten schied sich eine in feinen Nadeln krystallisierende Masse ab, die der Hauptmenge nach aus  $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin und zu geringen Teilen aus Paratoluolsulfamid bestand.

Nach dem Filtrieren und Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser wurde auf Ton abgepreßt und im Wasser-trockenschrank getrocknet. Durch mehrmaliges Auskochen des vollständig trockenen Rückstandes mit Benzol, in welchem das nicht in Reaktion getretene Paratoluolsulfamid löslich ist, konnten die beiden Substanzen ohne allzu große Schwierigkeiten getrennt werden. Das in Benzol unlösliche  $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin wurde einigemale aus sehr stark verdünntem Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert und auf diese Weise in farblosen, kleinen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 360° noch nicht schmolzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Aus dem ersten Filtrate konnten kleine Mengen an unverändert gebliebenem Dichloraminopyridin durch Einengen

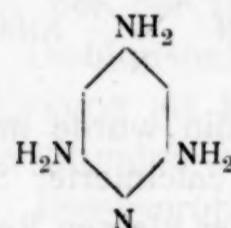
am Wasserbad und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewonnen werden.

1·475 mg ergaben bei 732 mm und 21° 0·171 cm<sup>3</sup> Stickstoff.<sup>1</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	12·9	13·0

$\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin.



Die Verseifung des  $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridins zum  $\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin gelang am besten mit konzentrierter Schwefelsäure.

Zu diesem Zweck wurde  $\alpha\alpha'$ -Diparatoluolsulfamino- $\gamma$ -aminopyridin (1/2 g) mit konzentrierter Schwefelsäure (2 cm<sup>3</sup>) 2 Stunden in einem kleinen Kölbchen am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kölbcheninhalt in Wasser (50 cm<sup>3</sup>) gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd (11 g) entfernt. Vom abgeschiedenen Bariumsulfat wurde abfiltriert und auf ein Drittel der Flüssigkeitsmenge am Wasserbad eingedampft. Es hatte sich wenig Bariumcarbonat abgeschieden, von welchem neuerdings abfiltriert wurde. Nun dampfte man das Filtrat zur Trockene ein.

Der vollständig trockene Rückstand wurde fein zerrieben, mehrmals mit trockenem Benzol extrahiert und vom paratoluolsulfosauren Barium abfiltriert. Aus dem Benzol schied sich beim Einengen der Lösung am elektrischen Lichtbad und Entfernen des noch vorhandenen Benzols im Vakuum über fester Kalilauge eine in schönen weißen Nadelchen kristallisierende Substanz ab — das  $\alpha\gamma\alpha'$ -Triaminopyridin. Daselbe wurde mehrmals aus Toluol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 185°.

<sup>1</sup> Mikroanalyse nach Pregl.

Es sublimiert unzersetzt, ist hygroskopisch und zeigt schwache Carbylaminreaktion.

Fehling'sche Lösung wird nicht, ammoniakalische Silbernitratlösung erst in der Hitze reduziert. Die wässrige Lösung zeigt stark alkalische Reaktion.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol; in Benzol, Aceton, Toluol erst beim Erwärmen, ebenso in Äther.

1·901 mg Substanz ergaben bei 738 mm und 19° 0·752 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	44·8	45·2

Beim Versetzen einer Lösung von Triaminopyridin in möglichst wenig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure entstand das Chloroplatinat, schöne, rotgelbe, verwachsene Nadelchen, die sich aber nach ganz kurzer Zeit schon in der Fällungsflüssigkeit dunkelrot färbten und sich an der Luft unter Platinabscheidung vollends zersetzen.

#### Nachwort.

Mein ausgezeichneter Mitarbeiter, Erich Ritter v. Beck, hat, nachdem er 10 Monate lang tapfer für das Vaterland gekämpft, am 10. Mai d. J. sein junges Leben lassen müssen. Mit ihm ist ein begabter Forscher, von dem die Wissenschaft noch viele schöne Erfolge erwarten durfte, ins Grab gesunken.



# Die Überführungszahl des Ferriions in Ferrichloridlösungen

Von

K. Hopfgartner

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Innsbruck

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

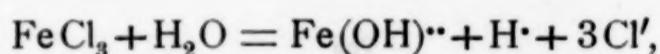
In einer gleichzeitig vorgelegten Abhandlung hat Frau A. Marinković auf meine Veranlassung die Überführungszahl des Ferriions in Ferrochloridlösungen für drei Konzentrationsstufen bestimmt. Dadurch wird es nahegelegt, die Überführungszahl des Ferriions zum Vergleich heranzuziehen und an diesem Beispiel den Einfluß des Wertigkeitswechsels von zwei auf drei zunächst auf die Überführungszahl, dann aber auch auf die Beweglichkeit im elektrischen Feld zu untersuchen, ein Problem, das in der letzten Zeit öfters erörtert wurde.

Von früheren Versuchen, die Überführungszahl des Ferriions zu ermitteln, sind mir nur die von Hittorf<sup>1</sup> bekannt. Hittorf benutzte zwei Eisenchloridlösungen, eine sehr konzentrierte mit 2·072 Teilen Wasser auf 1 Teil Salz, d. h. mit 6·02 Äquivalenten auf 1000 g Lösung, und eine verdünntere mit 25·25 Teilen Wasser auf 1 Teil Salz, d. h. mit 0·705 Äquivalenten auf 1000 g Lösung. Für die erste fand er eine Überführungszahl des Kations von 0·254, für die zweite von 0·400, also eine bemerkenswerte Veränderlichkeit mit der Verdünnung.

<sup>1</sup> Pogg. Ann., 106, 337 und Ostwald's Klassiker, Bd. 23, 48.

Zur Durchführung des Vergleiches mit den Überführungszahlen des Ferroions mußten also namentlich für geringere Konzentrationen neue Zahlen beschafft werden. Dies geschah nach dem Hittorf'schen Verfahren und mit der auch von Frau Marinković benutzten Versuchsanordnung.

Da Eisenchloridlösungen hydrolytische Spaltung erleiden, so konnte diese bei der Bestimmung der Überführungszahl Verwicklungen bedingen. Nach Goodwin<sup>1</sup> ist allerdings in konzentrierteren Lösungen die Hydrolyse, die hauptsächlich nach der Gleichung verläuft:



noch ziemlich gering; sie beträgt bei einer Verdünnung von 6·67 l erst 2%, wächst aber mit steigender Verdünnung dann sehr rasch. In den verdünntesten Lösungen wäre nach Goodwin unhydrolysiertes Eisenchlorid kaum mehr vorhanden. Mit Rücksicht auf die sehr große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions, die sicher das Sechsbis Siebenfache von der des Ferriions beträgt, könnte aber doch auch wenigstens die Überführungszahl der verdünnteren der beiden von Hittorf untersuchten Lösungen durch die Hydrolyse beeinflußt, d. h. verkleinert sein. In steigendem Maße mußte dies bei weniger konzentrierten Lösungen erwartet werden. Daher wurde die Überführung des Ferriions von vornherein in Gegenwart eines bekannten Überschusses von Chlorwasserstoff bestimmt, um die Hydrolyse zu beseitigen.

Ich habe früher<sup>2</sup> in weiterer Ausführung eines Versuches von Hittorf<sup>3</sup> und einer Versuchsreihe von Schrader<sup>4</sup> an verschiedenen Mischungen von Natriumchloridlösungen mit Salzsäure und von Baryumchloridlösungen mit Salzsäure gezeigt, daß die Überführungszahlen der Kationen  $\text{Na}^{\cdot}$  und  $\text{Ba}^{..}$  einerseits und der Wasserstoffionen anderseits in der Mischung höchst wahrscheinlich dieselben sind, wie in gleich starken reinen Lösungen der einzelnen Stoffe. Das kann ja schon nach dem Kohlrausch'schen Gesetz von

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 21, 15.

<sup>2</sup> Ebenda, 25, 115, und Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 445.

<sup>3</sup> A. a. O.

<sup>4</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 3, 498.

der unabhängigen Wanderung der Ionen erwartet werden. Denn, wenn schon Kationen und Anionen sich in ihrer Wanderung im Potentialgefälle gegenseitig nicht beeinflussen, so ist dies von verschiedenen Kationen untereinander auch nicht vorauszusetzen.

Bezeichnet man also mit  $M_1$  die analytisch bestimmmbare Anzahl der während der Versuchsdauer von der Anode weggewanderten Äquivalente des Wasserstoffes, mit  $M_2$  die des Eisens und mit  $A_1$  und  $A_2$  die Anzahl der Äquivalente beider Stoffe, die an der Kathode primär entladen worden wären, so ist

$$\frac{M_1}{A_1} = 1 - n_1 \quad (1)$$

die Hittorf'sche Überführungszahl des Wasserstoffes und

$$\frac{M_2}{A_2} = 1 - n_2 \quad (2)$$

die des Eisens.  $A_1$  und  $A_2$  sind zunächst einzeln nicht bekannt, geben aber zusammen die Anzahl  $A$  von Äquivalenten, die in einem eingeschalteten Coulometer abgeschieden werden, also

$$A_1 + A_2 = A. \quad (3)$$

Da nun die Überführungszahlen des Wasserstoffes für verschiedene Verdünnungen ziemlich genau bestimmt sind, so kann

$$A_1 = \frac{M_1}{1 - n_1}$$

nach Gleichung (1) aus der weggeföhrten Menge des Wasserstoffes und seiner für die betreffende Konzentration gültigen Überführungszahl berechnet werden. Das  $1 - n_1$  für jede benutzte Salzsäurekonzentration wurde durch graphische Interpolation aus den in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, IV. Aufl. 1122, enthaltenen Werten abgeleitet. Dann kann man aber

$$A_2 = A - A_1$$

nach (3) ebenfalls angeben und damit nach (2) die unbekannte Überführungszahl des Eisens.

Es war also der Gehalt der sauren Eisenchloridlösung am Wasserstoffion und Eisen vor und nach der Elektrolyse zu bestimmen. Dies geschah durch Titration des Chlorions nach Volhard und des Eisens nach dem Abdampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf jodometrischem Weg. Der Unterschied zwischen der Anzahl der Chlor- und der Eisenäquivalente gab dann die Wasserstoffmenge. Nach der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit in der Umgebung der Anode analysiert. Diese bestand aus gut amalgamiertem Cadmium, so daß die Lösung nachher auch Cadmiumionen enthielt. Diese gelangen in die Lösung einmal durch den anodischen Angriff des Stromes in einer Menge, die aus den Coulometerangaben vorausberechnet werden kann, aber auch in kleinerer Menge durch den rein chemischen Angriff der Eisenchloridlösung auf das amalgamierte Cadmium, wobei eine entsprechende Menge Ferrochlorid gebildet wird, das natürlich für die jodometrische Bestimmung zuerst wieder oxydiert werden mußte. Für die Berechnung des Gehaltes der Anodenflüssigkeit an Wasserstoffäquivalenten ist nur die anodisch in Lösung gegangene Cadmiummenge von Belang, da ja durch den rein chemischen Angriff nur eine Reduktion von Eisen aus der Ferri- in die Ferrostufe stattfindet. Zieht man also von der Zahl der Chloräquivalente in der Anodenflüssigkeit die der Eisen- und der anodisch gelösten Cadmiumäquivalente ab, so erhält man wieder die Wasserstoffäquivalente.

Berechnet man so die Mengen Eisen und Wasserstoff, die auf die Wassermenge der Anodenflüssigkeit vor und nach der Elektrolyse kommen, so erhält man die Größen  $M_1$  und  $M_2$ , ziemlich kleine Zahlen, als Unterschiede je zweier bedeutend größerer. Wie immer bei dem Hittorf'schen Verfahren zur Bestimmung der Überführungszahlen, müssen also ziemlich große Anforderungen an die Genauigkeit der Analysen gestellt werden. Daher wurden mit einer Ausnahme alle Lösungen mindestens zweimal analysiert und das Mittel aus den Bestimmungen genommen. Trotzdem können, wenn alle möglichen an sich kleinen analytischen Fehler zufällig nach derselben Richtung wirken, Unterschiede der Überführungszahlen von mehreren Hundertteilen herauskommen. Das Auskunftsmitte, den Versuch recht lange im Gange zu halten, um den Unterschied im Gehalt der Lösung vor und nach der Elektrolyse möglichst groß werden zu lassen, konnte wegen der Anwesenheit der rasch wandernden Wasserstoffionen nur in ziemlich engen Grenzen angewendet werden, weil sonst die Mittelschicht verändert worden wäre. Aber diese analytischen Fehler haben in bezug auf die Überführungszahl doch im allgemeinen die Eigenschaft zufälliger Fehler, sie können sie vergrößern oder verkleinern. Man kann also hoffen, durch Ausführung zahlreicher Versuche wenigstens zu guten Mittelwerten der Überführungszahlen zu gelangen.

Die Lösungen wurden immer mehrere Tage vor dem Gebrauch hergestellt, um allenfalls Zeit beanspruchende Vorgänge, die sich im Gefolge des Verdünnens und Ansäuerns

einstellen konnten, ablaufen zu lassen.<sup>1</sup> Der Gehalt an Eisen betrug bei den verdünntesten Proben immer nahezu 0·14 Grammäquivalente in 1000 g Lösung, der an Salzsäure wechselte dagegen zwischen 0·06 und 0·19 Äquivalenten, ohne daß, wie später noch auszuführen sein wird, ein erkennbarer Zusammenhang zwischen dieser Konzentration und den gefundenen Werten der Übersetzungszahl des Eisens bestünde, wie dies ja auch die Theorie fordert. Ein wesentlich weiteres Herabgehen im Eisengehalt hätte, da die Salzsäure ja wegen ihrer Aufgabe, die Hydrolyse zu verhindern, nicht beliebig vermindert werden konnte, den auf die Ferriionen entfallenden Anteil der Elektrizitätsbeförderung so weit herabgedrückt, daß die Ergebnisse der Versuche zu ungenau geworden wären. Der Gehalt an Eisen in den Lösungen von mittlerer Konzentration lag zwischen 0·48 und 0·425 Grammäquivalenten in 1000 g Lösung. Nur eine einzige Bestimmung wurde bei 0·39 Äquivalenten ausgeführt. Die Stärke der Säure wechselte zwischen 0·06 und 0·31. Endlich wurden noch kleinere Gruppen von Versuchen bei den Konzentrationen 1·17, 1·32 und 1·62 Äquivalenten Eisen in 1000 g und bei Säurestärken von ungefähr 0·6 und 0·23 ausgeführt.

Ansänglich wurde die während des Versuches durch den Apparat geflossene Elektrizitätsmenge durch ein Silbervoltmeter bestimmt. Es zeigte sich aber bald, daß der Gewichtsverlust der Cadmiumanode, der festgestellt werden mußte, um das Gewicht der Anodenflüssigkeit zu ermitteln, in einem bemerkenswert festen Verhältnis zur Menge des nach Angabe des Coulometers anodisch gelösten Cadmiums und somit zur Silbermenge stand. So war in sechs Versuchen bei den verdünntesten Lösungen die gesamte, anodisch und rein chemisch, gelöste Cadmiummenge größer als die anodisch gelöste allein um 8·03, 8·05, 7·34, 6·38, 7·69, 8·81 Hundertteile der Gesamtmenge, im Mittel also um 7·7. Die Abweichungen vom Mittelwert sind jedenfalls kleiner als die durch die unvermeidlichen analytischen Fehler möglicherweise in die Übersetzungszahlen hineingebrachten. Man konnte also im weiteren Verlauf aus dem Anodenverlust durch Abziehen von 7·7% mit genügender Genauigkeit die rein anodisch in Lösung gegangene Cadmiummenge und damit die Größe  $A$  ermitteln. Bei der Gruppe der Versuche mit der mittleren Eisenkonzentration ergab sich der Unterschied zwischen Anodenverlust und anodisch gelöster Cadmiummenge zu 15·06, 14·01, 18·4, 15·71,

<sup>1</sup> Vgl. Goodwin, a. a. O. und C. L. Wagner, Monatshefte für Chemie, 34, 95.

15·57, 15·29, 19·19, im Mittel 16·2%. Bei den stärksten Eisenlösungen, wo eine noch vermehrte rein chemische Löslichkeit zu erwarten war, wurde dieses vereinfachte Verfahren nicht mehr angewendet, sondern jedesmal das Coulometer eingeschaltet.

Bei allen Versuchen wurde auch die zwischen Anoden- und Kathodenraum befindliche Mittelschicht analysiert und nur die zur Berechnung der Überführungszahl verwendet, bei denen sich diese Schicht innerhalb der analytischen Fehlergrenzen als unverändert erwies.

Die Temperatur wurde bei jedem Versuch durch Einstellen des ganzen Apparates in ein großes Wasserbad während seiner Dauer innerhalb weniger Zehntelgrade festgehalten, um Wärmeströmungen im Innern nach Möglichkeit zu verhindern. Dagegen wechselte sie etwas von einem Versuch zum anderen. Weitaus die meisten wurden zwischen 18 und 21° angestellt, doch finden sich auch einige, die bei etwas tieferen Temperaturen, bis 14° oder etwas höheren, bis 23° verliefen. Bei der geringen Temperaturempfindlichkeit der Überführungszahlen schien dies ohne Bedenken.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 1, 2 und 3 niedergelegt, deren einzelne Spalten aus ihren Überschriften ohne weiteres verständlich sind.

Aus den 30 Versuchen der Tabelle 1 ergibt sich der Mittelwert für die Überführungszahl des Eisens in saurer Ferrichloridlösung

$$1-n_2 = 0\cdot384 \pm 0\cdot003$$

bei einer mittleren Konzentration von 0·137 Äquivalenten in 1000 g Lösung. Der mittlere Fehler des Einzelwertes berechnet sich natürlich erheblich größer, nämlich 0·0175.

Der Säuregehalt der Lösungen hat auf die Überführungszahl keinen merklichen Einfluß, wie man sieht, wenn man die Versuche mit ähnlichem Säuregehalt in Gruppen zusammenfaßt und in diesen die Mittelwerte bildet. So geben die ersten fünf Versuche mit dem Säuregehalt 0·184 in 1000 g den Mittelwert 0·390, die Versuche 6 bis 10 mit dem etwas höheren Säuregehalt 0·194 den Wert 0·392. Die Gruppe 11 bis 16 mit dem niedrigen Säuregehalt von 0·063 und 0·064 gibt den Mittelwert 0·398, also höher als die ersten Gruppen. Die folgenden Gruppen mit dazwischenliegenden Säuregehalten geben aber nicht etwa dazwischenliegende Mittelwerte, sondern unregelmäßig kleinere: 0·371 in der Gruppe 17 bis 23 mit 0·159 und 0·155 Äquivalenten Säure und 0·376 in der

etwas schwächer sauern Gruppe 24 bis 30. Man sieht daraus, daß diese Mittelwerte kleiner Gruppen zwar noch ziemlich durch die zufälligen Fehler der Einzelbestimmungen beeinflußt sind, aber keinen Gang mit der Säurekonzentration zeigen.

Aus den 22 Versuchen der Tabelle 2 folgt der Mittelwert

$$1-n_2 = 0.359 \pm 0.003$$

für eine mittlere Konzentration des Eisens von 0.444 Äquivalenten in 1000 g Lösung. Der mittlere Fehler des Einzelwertes berechnet sich zu  $\pm 0.014$ . Auch hier zeigt eine nähere Prüfung den Säuregehalt ohne Einfluß auf die Überführungszahl des Eisens.

Von den Versuchen der Tabelle 3 lassen sich die Nummern 1 bis 6, die bei den Konzentrationen 1.165, 1.168, 1.318 und 1.316 angestellt wurden, wohl noch zu dem Mittelwert der Überführungszahl

$$1-n_2 = 0.292 \pm 0.004$$

bei der mittleren Konzentration von 1.242 Äquivalenten Eisen in 1000 g Lösung vereinigen. Die zwei Werte für die Stärken 1.614 und 1.616 bleiben bei der Mittelbildung besser unberücksichtigt, weil die Konzentration doch schon beträchtlich höher ist, als bei den Versuchen 1 bis 6. Es muß auch unentschieden bleiben, ob der etwas höhere Wert bei den Versuchen 7 und 8 der Tabelle 3 nur zufällig ist oder das Anzeichen einer Zunahme der Überführungszahl bei hohen Konzentrationen.

Trägt man die Mittelwerte der Überführungszahlen in ein Koordinatensystem als Funktion der Eisenkonzentration ein, so zeigt sich ein fast vollkommen geradliniger Verlauf der Kurve (vgl. Fig. 1), ganz im Gegensatz zur Abhängigkeit der Überführungszahl des Ferrochlorids von der Stärke der Lösung, wie sie Frau Marinković fand, die in die Figur nochmals zum Vergleich eingetragen ist. Der von Hittorf für die Konzentration 0.705 gefundene Wert ist beträchtlich höher, als sich aus der Kurve ergeben würde.

Tabelle 1.  
Überführungszahl des Ferriions in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Konzentration ungefähr 0·14 norm. Fe und wechselnde Mengen HCl.

Nummer	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente	Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse			Überführungszahl des Fe... des Cl-Aquivalente							
			Cl	Fe	H								
1	134	14·0	0·03173	0·01329	0·01844	0·00479	52·058	0·01745	0·00664	0·00602	0·295	0·03178	0·414
2	140	17·4	0·03173	0·01329	0·01844	0·00513	50·960	0·01721	0·00649	0·00559	0·312	0·03184	0·364
3	152	18·3	0·03173	0·01329	0·01844	0·00539	51·651	0·01748	0·00653	0·00556	0·327	0·03168	0·397
4	130	18·5	0·03173	0·01329	0·01844	0·00488	53·148	0·01785	0·00678	0·00619	0·298	0·03177	0·375
5	120	19·2	0·03173	0·01329	0·01844	0·00448	50·903	0·01705	0·00649	0·00608	0·274	0·03165	0·400
6	203	15·0	0·03309	0·01366	0·01943	0·00601	53·898	0·01897	0·00705	0·00591	0·366	0·03302	0·400
7	185	16·2	0·03309	0·01366	0·01943	0·00564	54·245	0·01902	0·00713	0·00625	0·343	0·03304	0·383
8	160	15·5	0·03309	0·01366	0·01943	0·00488	50·292	0·01757	0·00664	0·00605	0·297	0·03300	0·373
9	175	17·2	0·03309	0·01366	0·01943	0·00559	50·852	0·01787	0·00666	0·00562	0·340	0·03306	0·414
10	187	16·5	0·03309	0·01366	0·01943	0·00582	52·232	0·01840	0·00682	0·00576	0·354	0·03299	0·388

11	263	20·0	0·01994	0·01362	0·00632	0·00399	52·277	0·01150	0·00664	0·00087	0·243	0·01995	0·404
12	265	20·8	0·01994	0·01362	0·00632	0·00386	51·412	0·01135	0·00647	0·00102	0·235	0·01992	0·413
13	252	21·6	0·02020	0·01375	0·00645	0·00379	50·131	0·01118	0·00640	0·00099	0·231	0·02019	0·414
14	253	21·2	0·02020	0·01375	0·00645	0·00399	51·233	0·01143	0·00663	0·00081	0·243	0·02018	0·376
15	241	20·5	0·02020	0·01375	0·00645	0·00374	51·468	0·01143	0·00661	0·00108	0·228	0·02016	0·398
16	246	20·5	0·02020	0·01375	0·00645	0·00374	50·896	0·01129	0·00659	0·00096	0·227	0·02019	0·381
17	230	19·5	0·02960	0·01374	0·01586	0·00619	53·857	0·01729	0·00697	0·00413	0·377	0·02954	0·370
18	220	17·6	0·02960	0·01374	0·01586	0·00569	53·664	0·01715	0·00699	0·00447	0·347	0·02960	0·366
19	233	18·5	0·02960	0·01374	0·01586	0·00618	53·137	0·01708	0·00688	0·00402	0·376	0·02953	0·364
20	227	18·8	0·02960	0·01374	0·01586	0·00593	54·901	0·01756	0·00715	0·00448	0·361	0·02959	0·358
21	235	17·0	0·02917	0·01365	0·01552	0·00550	56·020	0·01758	0·00725	0·00483	0·335	0·02915	0·372
22	249	16·2	0·02917	0·01365	0·01552	0·00596	56·374	0·01776	0·00725	0·00455	0·363	0·02908	0·386
23	225	16·2	0·02917	0·01365	0·01552	0·00537	52·527	0·01652	0·00680	0·00435	0·313	0·02914	0·381
24	287	20·7	0·02659	0·01369	0·01290	0·00644	54·839	0·01611	0·00701	0·00266	0·392	0·02654	0·361
25	242	22·5	0·02700	0·01392	0·01308	0·00594	52·321	0·01547	0·00683	0·00270	0·362	0·02692	0·381
26	240	23·3	0·02700	0·01392	0·01308	0·00607	51·743	0·01540	0·00669	0·00264	0·369	0·02692	0·375
27	—	23·3	0·02684	0·01393	0·01291	0·00525	51·430	0·01498	0·00675	0·00298	0·320	0·02689	0·398
28	223	22·4	0·02684	0·01393	0·01291	0·00555	52·148	0·01529	0·00683	0·00291	0·338	0·02681	0·366
29	243	20·8	0·02684	0·01393	0·01291	0·00566	51·048	0·01504	0·00667	0·00271	0·345	0·02677	0·361
30	236	20·3	0·02684	0·01393	0·01291	0·00559	50·612	0·01490	0·00657	0·00274	0·340	0·02676	0·387

Tabelle 2.  
Übersetzungszahl des Ferriions in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Konzentration ungefähr 0·44 norm. Fe und wechselnde Mengen HCl.

Nummer	Dauer des Versuches in Minuten	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente			Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse			Übersetzungszahl des $\text{Fe}^{3+}$				
			Cl	Fe	H	Cl	Fe	H					
1	191	17·2	0·07915	0·04809	0·03106	0·01174	54·587	0·04556	0·02488	0·00894	0·777	0·07911	0·384
2	208	17·5	0·07915	0·04809	0·03106	0·01267	58·504	0·04911	0·02665	0·00979	0·828	0·07908	0·343
3	199	19·3	0·07915	0·04809	0·03106	0·01175	56·263	0·04717	0·02565	0·00977	0·783	0·07922	0·342
4	183	20·7	0·07915	0·04809	0·03106	0·01203	54·121	0·04548	0·02451	0·00894	0·789	0·07896	0·366
5	155	20·5	0·07915	0·04809	0·03106	0·00841	55·278	0·04560	0·02559	0·01160	0·585	0·07909	0·339
6	316	21·3	0·04913	0·03921	0·00992	0·00833	51·387	0·02801	0·01865	0·00103	0·558	0·04896	0·353
7	—	21·3	0·05201	0·04240	0·00961	0·00893	52·007	0·02998	0·02031	0·00074	0·599	0·05188	0·371

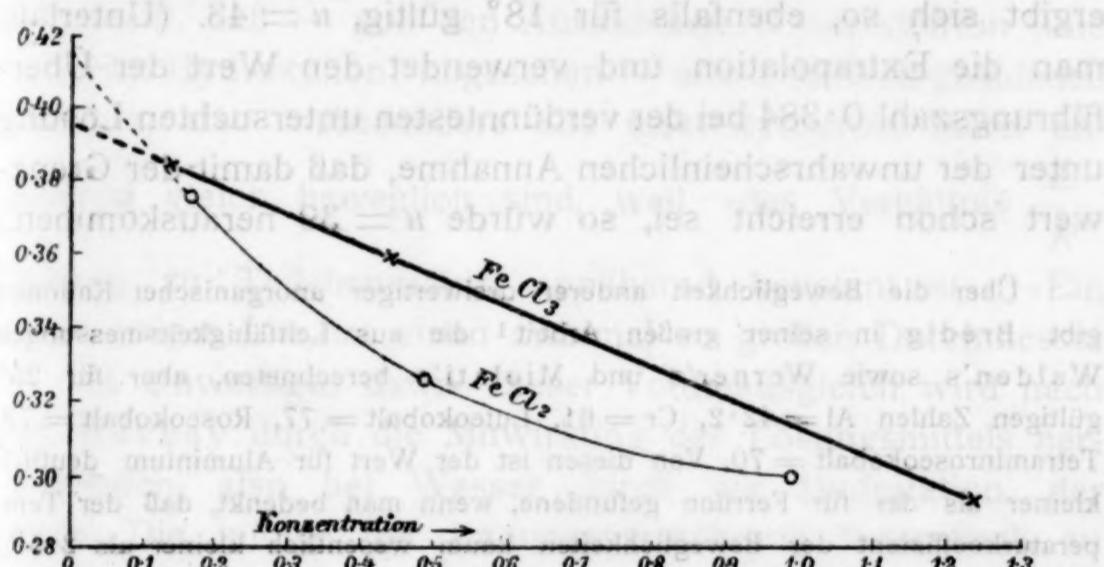
8	382	20·7	0·05201	0·04240	0·00961	0·00847	53·100	0·03043	0·02088	0·00108	0·568	0·05200	0·371
9	330	20·6	0·05201	0·04240	0·00961	0·00854	55·075	0·03145	0·02168	0·00123	0·573	0·05184	0·371
10	244	20·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00751	51·737	0·03291	0·02189	0·00351	0·504	0·05936	0·363
11	250	21·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00788	51·752	0·03315	0·02177	0·00350	0·529	0·05930	0·356
12	273	20·5	0·05942	0·04470	0·01472	0·00881	54·787	0·03527	0·02299	0·00347	0·590	0·05936	0·350
13	290	20·6	0·05942	0·04470	0·01472	0·00915	51·298	0·03330	0·02138	0·00277	0·613	0·05932	0·349
14	292	20·0	0·05942	0·04470	0·01472	0·00921	52·286	0·03386	0·02182	0·00283	0·622	0·05926	0·352
15	264	19·2	0·05942	0·04470	0·01472	0·00802	52·209	0·03344	0·02204	0·00338	0·532	0·05938	0·347
16	274	19·2	0·04819	0·04236	0·00583	0·00655	51·606	0·02720	0·02045	0·00020	0·439	0·04822	0·374
17	300	16·3	0·04813	0·04243	0·00570	0·00667	52·960	0·02787	0·02099	0·00021	0·447	0·04817	0·379
18	344	17·0	0·04813	0·04243	0·00570	0·00733	52·901	0·02820	0·02084	0·00003	0·492	0·04809	0·359
19	202	21·3	0·06442	0·04372	0·02070	0·00824	51·056	0·03497	0·02109	0·00564	0·552	0·06442	0·382
20	250	16·8	0·06442	0·04372	0·02070	0·00883	51·705	0·03567	0·02132	0·00552	0·592	0·06426	0·352
21	240	15·0	0·06442	0·04372	0·02070	0·00859	51·492	0·03548	0·02130	0·00559	0·576	0·06420	0·345
22	220	19·6	0·06442	0·04352	0·02090	0·00824	51·574	0·03548	0·02123	0·00601	0·553	0·06436	0·348

Tabelle 3.  
Überführungszahl des Ferrions in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung.

Nummer	Dauer des Versuches in Minuten	Temperatur	Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in 100 Teilen Äquivalente			Die Lösung in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse	Überführungszahl des $\text{Fe}^{+++}$	Die Mittelschicht $\text{Cl}-\text{Aqnt}$ enthaltene Valente
			Cl	Fe	H			
1	103	21·6	0·17501	0·11650	0·05851	0·01062	34·899	0·06287
2	116	15·0	0·17537	0·11683	0·05854	0·01039	33·909	0·06118
3	100	15·0	0·17537	0·11683	0·05854	0·01029	33·514	0·06044
4	101	17·0	0·18187	0·13184	0·05003	0·01030	33·070	0·06210
5	210	19·5	0·19193	0·13156	0·06037	0·01566	47·019	0·09247
6	277	17·0	0·19188	0·13160	0·06028	0·01965	48·292	0·09566
7	237	16·7	0·18392	0·16141	0·02251	0·01127	46·880	0·08928
8	272	21·7	0·18397	0·16164	0·02233	0·01242	45·177	0·06845

Extrapoliert man die Linie auf die Konzentration Null, auf unendliche Verdünnung, so ergibt sich angenähert der Wert 0.396 als Überführungszahl.

Daß eine solche Extrapolation statthaft sei, ist keineswegs selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß das Eisenchlorid jedenfalls stufenweise Dissoziation zeigt und die höheren Stufen erst bei größeren Verdünnungen ausschlaggebend auftreten werden. Auch Komplexbildung kann sich, wenigstens bei stärkeren Lösungen, noch störend geltend machen, bei verdünnteren allmählich verschwinden, so daß dadurch der Verlauf der Überführungszahlkonzentrationskurve beeinflußt würde. Jedoch bieten die wenigen zwei- und einwertigen Elektrolyte — drei- und einwertige sind noch nicht untersucht —, deren Überführungszahl bis zu höheren Verdünnungen hinauf bestimmt wurde, obwohl auch bei ihnen stufenweise Dissoziation anzunehmen ist und manchmal auch Komplexbildung in Betracht kommt, doch im Gebiet der höheren



Verdünnungen im allgemeinen keine Überraschungen im Verlauf der Überführungskonzentrationskurve. Es sei an den Verlauf der Überführungszahl des  $\text{CdJ}_2$ , des  $\text{CdCl}_2$ , des  $\text{CaCl}_2$  mit der Verdünnung erinnert, die herab zu  $\frac{1}{100}$  normalen und teilweise noch schwächeren Lösungen untersucht sind. Eine wirkliche Unregelmäßigkeit im Verlauf der Überführungszahlkonzentrationskurve, auf die auch Kohlrausch<sup>1</sup> hinwies, fand sich früher bei Schwefelsäure nach den Messungen von Huybrecht.<sup>2</sup> Sie dürfte aber durch die Arbeit von Knothe<sup>3</sup> beseitigt sein. Auch bei  $\text{BaCl}_2$  ist der Verlauf bei höherer Verdünnung etwas anders, als man aus den Messungen bei mittlerer Konzentration etwa extrapolieren würde. Doch fragt es sich, ob hier schon genügend genaue Bestimmungen vorliegen. Beim Versuch, die Werte in ein Koordinatensystem einzutragen, fällt auf, daß von verschiedenen Forschern

<sup>1</sup> Zeitsehr. für Elektrochemie, 13, 341 (1907).

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 58, 641.

<sup>3</sup> Diss. Greifswald, (1910).

für ziemlich naheliegende Konzentrationen stark abweichende Überführungs-  
zahlen gefunden wurden.

Man wird also auch in unserem Fall die graphische Extrapolation auf die Konzentration Null als erste Annäherung bis auf weiteres gelten lassen können. Dann kann aber aus der Überführungszahl  $1-n_2$  bei unendlicher Verdünnung nach der Formel

$$1-n_2 = \frac{u}{u+v}$$

die Beweglichkeit  $u$  des Kations berechnet werden, wenn man für  $v$  die Beweglichkeit des Chlorions bei unendlicher Verdünnung und  $18^\circ = 65.5$  nach Kohlrausch einsetzt. Es ergibt sich so, ebenfalls für  $18^\circ$  gültig,  $u = 43$ . (Unterläßt man die Extrapolation und verwendet den Wert der Überführungszahl 0.384 bei der verdünntesten untersuchten Lösung unter der unwahrscheinlichen Annahme, daß damit der Grenzwert schon erreicht sei, so würde  $u = 39$  herauskommen.)

Über die Beweglichkeit anderer dreiwertiger anorganischer Kationen gibt Bredig in seiner großen Arbeit<sup>1</sup> die aus Leitfähigkeitsmessungen Walden's sowie Werner's und Miolati's berechneten, aber für  $25^\circ$  gültigen Zahlen  $Al = 42.2$ ,  $Cr = 61$ ,  $Luteokobalt = 77$ ,  $Roseokobalt = 73$ ,  $Tetraminroseokobalt = 70$ . Von diesen ist der Wert für Aluminium deutlich kleiner als der für Ferriion gefundene, wenn man bedenkt, daß der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeiten kaum wesentlich kleiner als  $2.5\%$  sein dürfte, so daß also ungefähr ein Sechstel des Wertes noch abzuziehen wäre, um ihn auf  $18^\circ$  umzurechnen. Die Werte für Chrom und die komplexen Kobaltkationen sind dagegen auch nach Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes auffallend höher. Es bestehen aber hier mehrere Möglichkeiten, Hydrolyse, teilweiser Zerfall der Komplexe, welche eine höhere Beweglichkeit vortäuschen können, so daß die Vergleichbarkeit der Zahlen nicht sicher feststeht.

Vergleicht man die Beweglichkeit des Ferriions mit der von Frau Marinković gefundenen der Ferrostufe = 46 bei unendlicher Verdünnung (und 39 bei 0.17 Äquivalenten in 1000 g Lösung), so zeigt sich, daß sie trotz der im Verhältnis 3:2 größeren Ladung zum mindesten nicht größer, nach dem Ergebnis der Rechnung mit den extrapolierten

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 13, 237 (1894).

Werten sogar kleiner als diese ist. Dieses Zahlenverhältnis zwischen den Beweglichkeitswerten der beiden »isomeren« Ionen Ferri- und Ferroisen scheint zu dem Satz zu leiten, daß die Beweglichkeit eines höherwertigen Kations nicht größer (sondern eher kleiner) ist als die eines ähnlichen (oder isomeren) von geringerer Wertigkeit.

Im Gegensatz dazu fand W. Pauli<sup>1</sup> für mehrwertige Proteinkationen ein Anwachsen der Beweglichkeit mit zunehmender Wertigkeit und aus Bredig's<sup>2</sup> Zusammenstellung ergibt sich für Anionen ebenfalls mehrfach eine Zunahme der Beweglichkeit beim Übergang von drei- zu ähnlichen vierwertigen, z. B.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 89 \cdot 6$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = 90 \cdot 3$ , Pyridintricarbon-säure (1:2:3) = 70·4, Pyridintetracarbonsäure = 80·5.

Vor kurzem hat v. Hevesy<sup>3</sup> ganz allgemein die Theorie aufgestellt, daß — von den Ausnahmen Wasserstoffion (und vielleicht Hydroxylion) abgesehen — alle elektrisch geladenen Teilchen, also insbesondere alle elektrolytischen Ionen annähernd gleich beweglich sind, weil »das Verhältnis  $\frac{E}{R}$ ,

Ladung zu Teilchenradius, annähernd konstant ist«. »Ein zweiwertiges Ion hat einen zweimal so großen Durchmesser als ein einwertiges usw.« Dieser Volumausgleich wird nach von Hevesy durch die Mitwirkung des Lösungsmittels hervorgerufen, also bei Wasser durch die Hydratation der Ionen. Die infolge der Ladungsvermehrung theoretisch zu erwartende Erhöhung der Beweglichkeit im Potentialgefälle beim Übergang in eine höhere Valenz — also Ladungsstufe — wird demnach durch die gleichzeitig eintretende Vergrößerung des Ions infolge stärkerer Hydratation verhindert.

Wenn man dabei nicht an eine genaue, sondern nur angenäherte Ausgleichung denkt, so würde das Ergebnis der Überführungsversuche von Frau Marinković und mir dieser Theorie wohl als Stütze dienen können. Denn in den größeren Verdünnungen — und bei diesen kann doch erst die Beweglichkeit annähernd rein zum Ausdruck kommen — ist die Beweglichkeit des Ferriions nicht größer, sondern etwas

<sup>1</sup> Österr. Chemikerzeitung (1914), 12 (Referat).

<sup>2</sup> A. a. O.

<sup>3</sup> Jahrb. für Rad. u. Elektron., 11, 419 (1914).

kleiner als die des Ferroions. Auch die Zahlen Bredig's sind nicht in vollem Widerspruch mit der Theorie v. Hevesy's, da die Beweglichkeitserhöhung, die sie andeuten, der Ladungsvergrößerung auch nicht annähernd proportional ist, sondern sehr viel kleiner.

Somit erhebt sich die Frage nach der Größe der Hydratation der Ionen. Buchböck<sup>1</sup> und Washburn<sup>2</sup> haben durch Überführungsversuche in Gegenwart eines indifferenten Stoffes gezeigt, daß eine solche Hydratation tatsächlich besteht und daß die beiden Ionen, in die ein Salz zerfällt, eine sehr verschiedene Anzahl von Wassermolekülen binden können und mit sich führen, deren absolute Bestimmung aber zunächst nicht eindeutig möglich war. Der Einfluß dieser Hydratation auf die nach Hittorf bestimmte Überführungszahl ist aber nur bei höheren Konzentrationen erheblich, tritt jedoch in verdünnteren Lösungen mehr und mehr zurück, so daß endlich die Hittorf'sche Überführungszahl sich von der wahren nicht mehr merklich unterscheidet. Nur wenig später als Washburn haben Riesenfeld und Reinhold<sup>3</sup> eine Formel angegeben, die es zunächst ermöglicht, aus der Änderung der Hittorf'schen Überführungszahl mit der Konzentration die bei der Elektrolyse eines Salzes infolge der verschieden starken Hydratation der beiden Ionenarten übergeführte Anzahl von Wassermolen zu berechnen, die von ihnen so genannte Überführungszahl des Wassers mit dem Salz. Bezeichnet man mit  $n_a$  die Hittorf'sche Überführungszahl des Anions des untersuchten Salzes bei einer bestimmten Konzentration, mit  $w_a$  dagegen dessen wahre, von der Hydratation unbeeinflußte Überführungszahl, die als übereinstimmend mit der bei unendlicher Verdünnung angenommen wird, und mit  $a$  die Anzahl Mole Wasser, die ein Äquivalent des Salzes gelöst enthalten, so ist nach Riesenfeld

$$x = (w_a - n_a) \cdot a. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 55, 564.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 66, 513 (1909).

<sup>3</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 66, 672 (1909) und Zeitschr. für Elektrochemie, 15, 654 (1909).

Für die verdünnteste der oben untersuchten Eisenlösungen ist  $a = 402 \cdot 5$ . Die Überführungszahl des Anions ist für diese Lösung  $n_a = 1 - 0 \cdot 384 = 0 \cdot 616$ ,  $w_a$  durch Extrapolation gefunden  $= 0 \cdot 604$ . Daher ist

$$x = (0 \cdot 604 - 0 \cdot 616) \cdot 402 \cdot 5 = -4 \cdot 83.$$

Für die mit einem Äquivalent des Anions, beziehungsweise Kations verbundene Anzahl von Wassermolen  $A$  und  $K$  leitet Riesenfeld die Formeln ab:

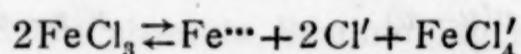
$$A = \frac{u^2}{v(u-v)} \cdot x \text{ und } K = \frac{v^2}{u(u-v)} \cdot x, \quad (5)$$

worin  $x$  die Überführungszahl des Wassers im oben angegebenen Sinn ist und  $u = 43$  die Beweglichkeit des Kations,  $v = 65 \cdot 5$  die des Anions bei unendlicher Verdünnung. Die Ausführung der Rechnung gibt  $A = 6$  und  $K = 21 \cdot 4$ . Ein Äquivalent des Chloranions führt bei der Konzentration des Elektrolyten von  $0 \cdot 137$  Äquivalenten in  $1000 \text{ g}$  Lösung 6 Mole Wasser mit sich, ein Äquivalent des Ferrikations  $21 \cdot 4$ , abgerundet 21 Mole.

Nun sollte man erwarten, daß die Hydratation eines bestimmten Ions zwar von der Konzentration der Lösung, der Temperatur und anderen Umständen abhängt, nicht aber von der Natur des anderen Ions, daß also z. B. das Chlorion in allen Chloriden bei hinreichender Verdünnung dieselbe Hydratation zeigt. In der Tat finden Riesenfeld und Reinhold für  $\text{Cl}'$  Hydratationswerte, die um 21 schwanken. Verglichen mit dieser Zahl ist der Wert 6, der sich aus den Überführungszahlen des Eisenchlorids berechnet, auffallend klein. Auch die Hydratation des Ferriions ist klein gegenüber den Werten, die Riesenfeld und Reinhold für einige zweiwertige Kationen (natürlich gültig für starke Verdünnungen) angeben, z. B. für  $\frac{1}{2}\text{Cu}''$  55, für  $\frac{1}{2}\text{Cd}$  57 Mole, und auch klein gegenüber der von Frau Marinković nach der Formel von Riesenfeld zu 60 Molen berechneten des Ferroions. Nach v. Hevesy's Theorie müßte man aber für das Ferriion eine größere Hydratation erwarten, als das Ferroion besitzt.

Diese Zwiespältigkeiten lassen sich einstweilen nicht befriedigend aufklären. Ein Grund für die geringer gefundene Hydratation könnte darin liegen, daß die Bestimmung der Überführungszahlen in Gegenwart von Salzsäure erfolgte, deren Chlorion und deren undissozierte Moleküle ebenfalls Wasser zur Hydratation beanspruchen (das Wasserstoffion ist nach Riesenfeld nicht hydratisiert) und so nach dem Massenwirkungsgesetz die für die Ionen des Eisenchlorids verfügbare Menge schmälern.

In der gleichen Richtung würde es wirken, wenn die Dissoziation etwa nach:



teilweise zu komplexen Anionen führte, was nach Drucker<sup>1</sup> z. B. bei  $\text{BaCl}_2$  noch in ziemlichen Verdünnungen in merklichem Umfang der Fall ist.

### Zusammenfassung.

1. Die Hittorf'sche Überführungszahl des Eisens in Ferrichloridlösung wurde bei drei Konzentrationen, und zwar immer in Gegenwart von Salzsäure bestimmt, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Die gefundenen Mittelwerte sind:

Konzentration	$1-n_2$	$n_2$	Zahl der Versuche
1·242	$0\cdot292 \pm 0\cdot004$	0·708	6
0·444	$0\cdot359 \pm 0\cdot003$	0·641	22
0·137	$0\cdot384 \pm 0\cdot003$	0·616	30
Extrapoliert	0	0·396	0·604

2. Aus diesen Versuchsergebnissen werden dann noch einige theoretische Folgerungen gezogen:

Unter Benutzung des extrapolierten Wertes der Überführungszahl läßt sich die Beweglichkeit des Ferriions bei 18° zu 43 schätzen, etwas kleiner als die von Frau Marinković zu ungefähr 46 gefundene des Ferroions. Dieses Verhältnis der Beweglichkeiten ordnet sich der Theorie von Hevesy's unter.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 19, 608 (1913).

Die nach den Formeln von Riesenfeld berechnete Hydratation des  $\text{Fe}^{+++}$  wird aber nicht größer, sondern kleiner gefunden als die des  $\text{Fe}^{++}$ . Es muß also entweder die Hydratation nicht allein ausschlaggebend für die Beweglichkeit sein oder die experimentellen Grundlagen reichen in diesem Falle wegen des Vorhandenseins der Salzsäure oder wegen verwickelterer Dissoziationsverhältnisse für ihre einwandfreie Berechnung nicht aus.

**Anmerkung bei der Korrektur zu p. 765:** Wegscheider hat, worauf er mich freundlichst aufmerksam machte, in seiner Abhandlung »Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren« (Mon., 23, 607 [1902]) aus den Bredig'schen Zahlen für organische Anionen gleicher Atomzahl die Regel abgeleitet, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten beim Übergang von ein- zu zwei- usw. -wertigen Ionen im Mittel im Verhältnis  $1 : 1 \cdot 78 : 2 \cdot 42 : 2 \cdot 86 : 3 \cdot 43$  wachsen statt im Verhältnis  $1 : 2 : 3 : 4 : 5$ , wie es die Proportionalität mit der Ladungszahl erforderte. »Die Abweichung von der Proportionalität ist umso größer, je größer die Wertigkeit des Ions ist. Das steht in gutem Einklang mit der Vermutung, daß bei Vermehrung der Ladung das Volum der Ionen wächst.«



# Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte

Von

G. v. Georgievics

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe  
der k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Vorgänge, welche sich in wässerigen Lösungen von Elektrolyten abspielen, hat bekanntlich nicht immer zu befriedigenden Resultaten geführt. Es gilt dies namentlich für den wichtigsten Fall, für das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, da die große Mehrzahl der starken Elektrolyte diesem Gesetze nicht gehorcht und es auch bisher trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, eine befriedigende Erklärung für diese »Anomalie der starken Elektrolyte« zu finden.

Auf eine Besprechung der vielen Versuche, welche zur Aufklärung dieses Widerspruches zwischen Theorie und Experiment gemacht worden sind, kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei aber doch konstatiert, daß heute wohl niemand mehr das Bestehen einer chemischen Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff bezweifelt und daß eine Reihe von Forschern in diesem früher nicht beachteten Umstand eine Erklärung für das so verschiedene Verhalten der Elektrolyte sucht. Wenn nun auch eine solche noch nicht gefunden worden ist, so hat man doch durch den

experimentellen Nachweis, daß die mehrfach und schon recht frühzeitig gemachte Annahme einer »Ionenhydratation« berechtigt ist, einen wichtigen Schritt nach vorwärts gemacht. Dieser glückliche Gedanke, welcher uns eine Erklärung für die bei den Wanderungsgeschwindigkeiten obwaltenden Verhältnisse gebracht hat, ist jedoch nicht weiter verfolgt worden.

Von der Überzeugung ausgehend, daß bei einer Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel auch der nicht dissoziierte Teil eines gelösten Elektrolyten ins Spiel kommen müsse und daß es sich hier um einen Vorgang handelt, welcher der Adsorption analog ist, habe ich den Versuch gemacht, Beziehungen zwischen dem Verdünnungsgesetz der Elektrolyte und der chemischen Affinität der letzteren gegen Wasser aufzufinden. Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildete die Formel, durch welche das Verdünnungsgesetz zum Ausdruck gebracht wird:  $\frac{C_i^n}{C_s} = K^1$

Die Formel enthält im Zähler einen Exponenten, der nach Ostwald, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, für binäre Elektrolyte  $= 2$  ist. Später hatte van't Hoff gefunden, daß dieser Exponent für starke Elektrolyte besser  $= 1.5$  gesetzt wird, und noch später hat L. Storch<sup>2</sup> vorgeschlagen, diesen Exponenten allgemein mit  $n$  zu bezeichnen, da er scheinbar für verschiedene Elektrolyte verschieden groß ist. Der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Elektrolyte kommt demnach in diesem  $n$ -Wert zum Ausdruck und es schien daher recht wahrscheinlich, daß diesem Wert eine besondere Bedeutung innewohnt.

In Verfolgung des oben genannten Ziels ergab sich daher die Aufgabe, einen Weg zu suchen, auf welchem sich Beziehungen dieser  $n$ -Werte zu anderen Eigenschaften der betreffenden Stoffe ergeben könnten.

<sup>1</sup>  $C_i$  bedeutet die Konzentration des dissoziierten Teiles,  $C_s$  die des nicht dissoziierten;  $K$  ist eine Konstante.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 19, 13 (1896); siehe auch W. D. Bancroft, ib., 31, 188 (1899).

Dies geschah auf folgende Weise: Nehmen wir an, es wäre  $n = 1$ , dann würde die graphische Darstellung von  $\frac{C_i^n}{C_s} = K$  eine gerade Linie ergeben, die man als die Resultierende zweier Kräfte, der einen, welche die Komponenten des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, die ihn in Ionen zu spalten sucht, auffassen kann. Stellen wir uns weiter vor, es käme eine dritte Kraft ins Spiel, welche bei steigender Konzentration  $C_i$  (die Konzentration des dissoziierten Teiles) zu verkleinern sucht. Wenn dies geschieht, dann wird  $n$  größer als 1 werden müssen. Tatsächlich ist dieser Exponent bei allen Elektrolyten größer als 1 und es entsteht nun die Frage, welche Kräfte diese Vergrößerung von  $n$  bewirken könnten.

Bei Adsorptionen, an welche zunächst gedacht werden mußte, üben bekanntlich<sup>1</sup> die Moleküle des Adsorbens eine chemische Anziehung auf die Moleküle des aufgenommenen Stoffes aus. Wirkt nun Wasser auf den nicht dissoziierten Teil eines gelösten Elektrolyten als Adsorbens, dann könnte möglicherweise die hierbei auftretende Anziehung die Ionen-spaltung behindern<sup>2</sup> und dadurch eine Vergrößerung des  $n$  der Storch'schen Formel bewirken. Auch eine Adsorption der Ionen durch Wasser, die der meist angenommenen »Hydratation« der Ionen entspricht, müßte eine Vergrößerung von  $n$  zur Folge haben. Denn die »Bildung von Wasserhüllen um die Ionen« wird, wie man allgemein annimmt, die Beweglichkeit derselben beeinträchtigen und es würden daher, im Falle einer Ionenadsorption durch Wasser, die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte von  $C_i$  in der Verdünnungsformel kleiner gefunden werden müssen. Diese Betrachtung zeigt demnach, daß eine Adsorption des gelösten Elektrolyten durch

<sup>1</sup> Es werden hier die Ergebnisse meiner »Studien über Adsorption in Lösungen« (M. f. Ch., 1911, p. 466, 857, 969; 1913, p. 733, 751, 1851; 1914, p. 643) als bekannt vorausgesetzt.

<sup>2</sup> Hierbei wird angenommen, daß die Spaltung in Ionen, wenigstens teilweise, durch die Affinität bewirkt wird, welche Wasser zu den Bestandteilen des Elektrolyten besitzt. Diese Affinität wird aber nicht zu voller Wirkung kommen können, wenn ein Teil derselben durch den ungespaltenen Elektrolyten selbst gebunden wird.

Wasser eine Vergrößerung des  $n$  in der Storch'schen Formel bedingen könnte. Da nun die Adsorption von der chemischen Affinität der in Frage kommenden Stoffe zueinander bedingt wird, so wäre hiermit eine mögliche Beziehung zwischen dem Verdünnungsgesetz und der chemischen Affinität der Elektrolyte gegen Wasser gefunden. Ist diese Beziehung wirklich vorhanden, dann müssen die  $n$ -Werte der Elektrolyte ihrer chemischen Affinität zu Wasser parallel laufen, vorausgesetzt, daß nicht noch andere Einflüsse vorhanden sind, die diese Beziehung verdecken.

In ähnlicher Weise wie eine Ionenadsorption könnte auch eine zwischen den Ionen wirkende Anziehung, an deren Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann, eine Vergrößerung der  $n$ -Werte bewirken. Denn auch diese Anziehung wird eine Beeinträchtigung der Ionenbeweglichkeit und in weiterer Folge eine Verkleinerung der Werte für  $Ci$  bedingen. Die gegenseitige Anziehung der Ionen wird bei Vorhandensein von Wasserhüllen um die Ionen geringer werden; je stärker demnach die Adsorption ist, welche der gelöste Elektrolyt erleidet, um so weniger wird die Ionenanziehung zur Geltung kommen können und umgekehrt. Bei gleichzeitiger Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung wird demnach die oben erwähnte Beziehung zwischen den chemischen Affinitäten der gelösten Stoffe zu Wasser und den entsprechenden  $n$ -Werten vielleicht gar nicht mehr in Erscheinung treten.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse sind die  $n$ -Werte für eine größere Anzahl von Säuren und Salzen berechnet worden.

Dies geschah auf folgende Weise: Aus der Gleichung  $\alpha = \frac{\Lambda \nu}{\Lambda_\infty}$  wurde der Dissoziationsgrad und aus diesem und der betreffenden Konzentration  $Ci$  und  $Cs$  berechnet. Bezeichnet man diese für eine Konzentration mit  $Ci_1$  und  $Cs_1$  und für die nächstfolgende mit  $Ci_2$  und  $Cs_2$ , so ergibt sich die Gleichung  $\frac{Ci_2^n}{Cs_2} = \frac{Ci_1^n}{Cs_1}$ , aus welcher das  $n$  gerechnet werden konnte.

Da die  $n$ -Werte auch für ein und denselben Elektrolyten nicht konstant sind, so mußte für jeden einzelnen eine ganze Reihe von  $n$ -Werten gerechnet werden. In den folgenden Tabellen I, II, III, IV sind diese Werte für Säuren zusammengestellt.

Tabelle I.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von				
	HCl	HBr	HJ	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0·0005—0·001	—	—	—	—	1·34
0·001—0·002	1·08	—	—	1·09	1·4
0·002—0·005	1·17	—	—	1·19	1·5
0·005—0·01	1·2	—	—	1·21	1·56
0·01—0·02	(1·18)	—	—	1·24	1·47
0·02—0·05	1·26	—	—	1·28	1·48
0·05—0·1	—	—	—	1·27	1·51
0·1—0·2	1·32	1·27	1·23	(1·41)	1·18
0·2—0·5	1·34	1·45	1·37	1·36	1·11
0·5—1	1·66	1·71	1·61	1·35	1·1
1—2	2·11	2·1	1·95	2·37	1·25
2—3	2·72	2·75	2·79	2·6	1·52
3—4	3·9	4·27	4·38	3·9	1·86
4—5	7·42*	—	—	7·78	2·64
5—7	—	—	—	—	4·93*

Tabelle II.

Ameisensäure		Essigsäure		Buttersäure	
Konzentration	<i>n</i>	Konzentration	<i>n</i>	Konzentration	<i>n</i>
—	—	0·1—0·5	2·07	0·114—0·572	2·52
—	—	0·5—1	2·55	0·572—1·15*	5·3
1·094—2·131	2·13	1—2	3·62	—	—
2·131—4·65	2·97	2—3	33·3	—	—
4·65—6·96	7·83	—	—	—	—

Tabelle III.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von		
	Monochlor- essigsäure	Dichlor- essigsäure	Trichlor- essigsäure
0·0459—0·1016	2·04	1·83	—
0·1016—0·4287	2·24	1·95	—
0·4287—0·8454	(1·78)	2·42	—
0·8454—1·3345	2·77	3·49	—
1·3345—1·593	2·53	10·8	—
1·593—1·887	5·25	14·4	—
0·648—1·043	—	3·04	2·5
1·043—1·38	—	5·32	5·3
1·38—1·887	—	14·4	29·3

Tabelle IV.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von							
	Oxal- säure	Malon- säure	Wein- säure	Äpfel- säure	Bern- steinsäure	Glutar- säure	Adipin- säure	
2048—1024	1·21	1·43	1·66	1·73	1·84	—	—	
1024—512	1·14	1·55	1·76	1·75	—	1·91	(1·89)	
512—256	1·14	1·65	1·79	1·86	1·88	1·95	1·97	
256—128	1·19	1·72	1·84	1·85	(1·96)	(1·91)	(1·93)	
128—64	1·21	1·79	1·87	(1·82)	1·95	1·97	1·99	
64—32	1·3	1·83	1·9	2·01	1·96	—	—	
Mittelwerte der <i>n</i> ...	<b>1·2</b>	<b>1·66</b>	<b>1·8</b>	<b>1·84</b>	<b>1·92</b>	<b>1·94</b>	<b>1·95</b>	

## Bemerkungen zu den Tabellen I bis IV.

Die Daten für das Leitvermögen sind für Tabelle I, III und für Essigsäure den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl., p. 1104, 1106, 1107, 1098, 1099, 1104), jene für Ameisensäure, Buttersäure und Tabelle IV dem Buche »Leitvermögen der Elektrolyte« von Kohlrausch-Holborn, 1898 (p. 154, 155, 176, 177, 178, 179, 181) entnommen. Die letzteren, welche als molekulare Leitfähigkeiten angegeben sind, wurden auf äquivalente Werte umgerechnet.

Zur Berechnung der Grenzleitfähigkeiten wurden für Tabelle I, II die von Kohlrausch und Steinwehr angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten (F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 80), für Tabelle III und IV jene von Bredig (Zeitschr. f. phys. Chem., 13, 1894, p. 233, 237) benutzt. Die letzteren sind noch mit dem Umrechnungsfaktor 1·069 multipliziert worden.

Bei den mit einem \* bezeichneten Zahlen tritt ein Fallen der Werte für  $Ci$  mit steigender Konzentration ein. Zu Tabelle III sei schließlich noch bemerkt, daß die meisten der Werte durch Interpolation gerechnet werden mußten, um sie vergleichbar zu machen. Dadurch sind wohl manche Unstimmigkeiten veranlaßt worden.

Die Betrachtung dieser vier Tabellen ergibt folgendes: Die  $n$ -Werte sind, wie schon erwähnt, nicht konstant; mit steigender Konzentration tritt ausnahmslos ein Größerwerden derselben ein.<sup>1</sup> Nur bei Schwefelsäure zeigt sich innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches ein Minimum dieser Werte, das wahrscheinlich mit der zweiten Dissoziationsstufe dieser Säure in Zusammenhang steht. Die Werte für  $Ci$  steigen, wie nicht anders zu erwarten ist, mit der Konzentration; in einigen Fällen werden sie aber, bei den höchsten Konzentrationen, wieder kleiner. Hier fangen offenbar jene Komplikationen an, welche man als die Anomalie der konzentrierten Lösungen bezeichnet. Ein Vergleich der den gleichen Konzentrationen entsprechenden  $n$ -Werte ergibt folgendes: In der Gruppe der Mineralsäuren finden wir gleich große  $n$ , bis auf Schwefelsäure, wo die bis zum Bereich des erwähnten Minimums gehenden  $n$ -Werte die größten sind. Hier ist demnach die in der Einleitung gemachte Voraussetzung erfüllt, da das Studium einer Reihe von Zustandseigenschaften wässriger Salzlösungen (innere Reibung, Löslichkeitsbeeinflussung u. a.<sup>2</sup>) ergeben hat, daß das Sulfation eine größere chemische Affinität gegen Wasser besitzt als die Halogenionen. Bezüglich der letzteren liegen widersprechende Angaben vor, woraus man schließen kann,

<sup>1</sup> Vereinzelte Abweichungen (dieselben sind in Klammern gesetzt worden) sind sicher durch Versuchsfehler bedingt.

<sup>2</sup> Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Forschungsergebnisse findet man in der Abhandlung von N. Dhar, Zeitschr. f. Elektrochem., 20, 1914, p. 57, nebst wertvollen Zusätzen von C. Drucker.

daß ihre Affinitäten zu Wasser ziemlich gleich groß sein dürften. In der Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure einerseits, Monochlor-, Dichlor-, Trichloressigsäure andererseits steigen die  $n$ -Werte (wenn man von jenen, die den verdünntesten Lösungen entsprechen, absieht) von der ersten bis zur letzten Säure, also ebenso wie die inneren Reibungen ihrer wässerigen Lösungen und die molekularen Lösungswärmen und mithin auch ebenso wie die ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol entsprechenden  $\alpha$ -Werte. In der Gruppe der zweibasischen Fettsäuren endlich steigen die  $n$ -Werte in der Reihenfolge: Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure — demnach in gleicher Ordnung wie die Koeffizienten der inneren Reibung ihrer Natronsalze, mit alleiniger Ausnahme von Oxalsäure, die in bezug auf innere Reibung auffallenderweise nach Malonsäure zu stehen kommt.

Es war leider nicht möglich, diese Untersuchung auch bei Benzoesäure und Salicylsäure durchzuführen, da die Leitfähigkeiten für Salicylsäure nur bis zur Konzentration 0·015 ermittelt sind und die in Frage stehende Beziehung der  $n$ -Werte und der chemischen Affinitäten zu Wasser meist erst bei höheren Konzentrationen in Erscheinung tritt. Bis zu der angegebenen Konzentration zeigen Benzoesäure und Salicylsäure gleich große  $n$ -Werte.

Innerhalb einer Gruppe von Säuren besteht demnach Parallelität zwischen den  $n$ -Werten und den inneren Reibungen. Im Hinblick auf die zwischen innerer Reibung und chemischer Affinität bestehenden Beziehungen<sup>1</sup> kann demnach geschlossen werden, daß die Größe der  $n$ -Werte von Säuren durch die chemische Affinität bestimmt wird, welche diese Elektrolyte zu Wasser besitzen.

Da weiters Beziehungen der inneren Reibung zu den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nachgewiesen worden sind,<sup>2</sup> so kann man folgern, daß auch zwischen den letzteren und den  $n$ -Werten eine Beziehung vorhanden sein muß. Eine

<sup>1</sup> Siehe die zweite Abhandlung über den Verteilungssatz, M. f. Ch., 1915.

<sup>2</sup> Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem., 5, 49; Bredig, ib., 13 (1894), 243, und eine Reihe neuerer Arbeiten.

größere innere Reibung entspricht einer kleineren Wanderungsgeschwindigkeit und umgekehrt und es sollte demnach auch zwischen der letzteren und den *n*-Werten ein solches Verhältnis bestehen. Das ist nun tatsächlich der Fall, ja es ist diese Beziehung sogar vollkommener als jene zwischen der inneren Reibung und den *n*-Werten, da sie für die oben genannten einbasischen Fettsäuren auch ohne Einteilung in zwei Gruppen Geltung besitzt. Ordnet man diese Säuren nach der Größe der Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Anionen, so erhält man die Reihe:

Tabelle V.

	<i>a'</i> <sup>1</sup>
Ameisensäure .....	51·2
Essigsäure.....	38·3
Monochloreessigsäure .....	37·3
Dichloreessigsäure .....	35·4
Trichloreessigsäure.....	32·8
Buttersäure .....	30·7

<sup>1</sup> *a'* bedeutet Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, siehe Bredig, l. c.

während ihre Anordnung nach den *n*-Werten dieselbe Reihe in umgekehrter Folge ergibt. Das gleiche gilt auch für die Gruppe der zweibasischen Fettsäuren, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Tabelle VI.

	<i>a'</i> <sup>1</sup>	Mittlere <i>n</i> -Werte
Oxalsäure .....	71·1	1·2
Malonsäure .....	62·2	1·66
Weinsäure .....	57·9	1·8
Äpfelsäure .....	57·6	1·83
Bernsteinsäure ....	56·2	1·92
Glutarsäure .....	52·5	1·94
Adipinsäure.....	49·6	1·97

<sup>1</sup> Nach Bredig, l. c.

Bemerkenswert ist das Verhalten der gechlorten Essigsäuren in bezug auf ihre Wanderungsgeschwindigkeiten; denn hier entspricht, im Gegensatz zu den anderen Säuren, eine größere Wanderungsgeschwindigkeit einer kleineren Leitfähigkeit. Es hat demnach auch die von einigen Autoren ausgesprochene Regel, zufolge welcher die Leitfähigkeiten den inneren Reibungen umgekehrt proportional sein sollen, hier keine Gültigkeit.

Die nachgewiesene Beziehung zwischen den  $n$ -Werten der Säuren und den Wanderungsgeschwindigkeiten bildet einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der Ansicht, daß die chemischen Affinitäten, welche Säuren gegen Wasser besitzen, in ihren  $n$ -Werten zum Ausdruck kommen.

Es sei hier auch noch darauf hingewiesen, daß die Annahme der Bildung von Adsorptionsverbindungen beim Auflösen von Elektrolyten in Wasser auch mit den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Beziehung gebracht werden kann. Aus dem positiven Vorzeichen der Hydratationswärme folgt nämlich, daß auch Adsorptionsverbindungen mit Wasser als Adsorbens mit steigender Temperatur zerfallen müssen. Dies muß, wenn es sich um Elektrolyte handelt, eine Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit zur Folge haben, die um so bedeutender sein wird, je mehr die Ionen durch ihre Affinität zu Wasser in ihrer Beweglichkeit gehindert waren. Dies sollte nun auch in den Temperaturkoeffizienten in jenen Fällen zum Ausdruck kommen, wo die Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung hauptsächlich durch eine erhöhte Ionenbeweglichkeit bedingt wird. Ein solches Parallellaufen der Temperaturkoeffizienten und der chemischen Affinitäten gegen Wasser läßt sich tatsächlich bei Salzen konstatieren und kommt auch in dem Befunde von H. Jones und Springer,<sup>1</sup> wonach der genannte Temperaturkoeffizient am größten bei jenen Salzen ist, die am stärksten hydratisiert sind, zum Ausdruck.

#### **$n$ -Werte von Basen und Salzen.**

In den folgenden Tabellen sind die  $n$ -Werte von Kalium- und Natriumoxydhydrat und die von 25 Salzen zusammengestellt.

<sup>1</sup> Cöthener Chem. Ztg., 1914, p. 44.

Tabelle VII.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von	
	KOH	NaOH
0·001—0·002	1·3	—
0·002—0·006	—	1·02
0·005—0·01	1·32	—
0·006—0·01	—	1·13
0·01—0·03	(1·44)	1·14
0·03—0·05	1·34	1·27
0·05—0·1	1·46	1·3
0·1—0·5	1·37	1·53
0·5—1	1·54	1·73
1—2	1·88	2·07
2—3	2·33	3·15

Tabelle VIII.<sup>1</sup>

Konzentration	<i>n</i> -Werte von	
	Cs NO <sub>3</sub>	Rb NO <sub>3</sub>
0·000977—0·001953	2·85	1·87
0·001953—0·00391	2·36	1·55
0·00391—0·00781	1·62	(2·07)
0·00781—0·01562	(1·19)	1·55
0·01562—0·03125	1·63	1·34
0·03125—0·0625	1·68	1·51
0·0625—0·125	1·6	1·75
0·125—0·25	1·61	1·48
0·25—0·5	—	1·58

<sup>1</sup> Die Daten für das Leitvermögen sind bei dieser Tabelle der Abhandlung von W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem., 40, 219 (1902) entnommen.

Tabelle IX.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0·0001—0·0002	1·43	1·56	1·5	1·34
0·0002—0·0005	1·51	1·51	1·52	1·42
0·0005—0·001	1·49	1·48	1·48	1·43
0·001—0·002	1·48	1·49	1·46	1·49
0·002—0·005	1·53	1·5	1·47	
0·005—0·01	1·51	1·48	1·48	1·5
0·01—0·02	1·51	1·42	1·49	1·48
0·02—0·05	1·53	1·47	1·45	1·48
0·05—0·1	1·49	1·48	1·45	1·43
0·1—0·2	1·49	1·47	1·44	1·4
0·2—0·5	1·49	1·51	1·49	1·37
0·5—1	1·54	1·61	1·61	1·61
1—2	1·67	1·87	—	—
2—3	1·77	2·37	—	—

Tabelle X.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von					
	CsCl	RbCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	LiCl
0·0001—0·0002	1·3	1·67	1·36	1·7	1·4	1·48
0·0002—0·0005	1·39	1·49	1·45	1·57	1·48	1·55
0·0005—0·001	1·4	1·51	1·48	—	1·48	1·55
0·001—0·002	1·5	1·43	1·49	1·54	1·48	1·48
0·002—0·005	1·46	1·46	1·48	1·52	1·47	1·48
0·005—0·01	1·49	1·5	1·47	1·46	1·45	1·48
0·01—0·02	1·45	1·45	1·45	1·47	1·48	1·47
0·02—0·03	1·43	1·53	1·4	1·46	1·45	1·45
0·03—0·05	1·49	1·49	1·4	1·45	1·45	1·45
0·05—0·1	1·39	1·41	1·47	1·44	1·44	1·47
0·1—0·2	—	1·36	1·36	1·36	1·42	1·46
0·2—0·3	—	1·28	1·32	1·3	1·43	1·48
0·3—0·5	—	—	1·27	1·27	1·43	1·48
0·5—1	—	—	1·27	1·29	1·49	1·59
1—2	—	—	1·35	1·3	1·68	1·84
2—3	—	—	1·44	1·39	2·17	2·28
3—4	—	—	—	1·45	—	—
4—5	—	—	—	1·83	—	—

Tabelle XI.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von				
	RbJ	KJ	NH <sub>4</sub> J	NaJ	LiJ
0·0001—0·0002	—	1·26	—	—	—
0·0002—0·0005	—	1·33	—	—	—
0·0005—0·001	—	1·47	—	—	—
0·001—0·002	—	1·46	—	—	—
0·002—0·005	—	1·44	—	—	—
0·005—0·01	—	1·43	—	—	—
0·01—0·02	—	1·43	—	—	—
0·02—0·05	—	1·41	—	—	—
0·05—0·1	—	1·26	1·35	1·46	1·62
0·1—0·2	1·39	1·28	1·4	1·4	1·39
0·2—0·5	1·27		1·31	1·4	1·44
0·5—1	1·2	1·2	1·18	1·41	1·51
1—2	1·26	1·27	1·24	1·61	1·68
2—3	1·5	1·75	1·55	2·43	2·38
3—4	2·17		—	—	—

Tabelle XII.

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	LiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
0·0002—0·0005	3·5	—	—	—
0·0005—0·001	1·84	—	—	—
0·001—0·002	1·68	—	—	—
0·002—0·005	1·69	—	—	—
0·005—0·01	1·55	—	—	—
0·01—0·02	1·59	—	—	—
0·02—0·03	1·5	—	—	—
0·03—0·05	1·46	—	—	—
0·05—0·1	1·51	—	—	—
0·1—0·2	1·5	—	1·51	1·62
0·2—0·5	1·52	—	1·59	1·74
0·5—1	1·66	1·41	1·81	2·23
1—2	2·03	2·59	2·57	4·05
2—3	3·34	3·2	6·16	—

Tabelle XIII.<sup>1</sup>

Konzentration	<i>n</i> -Werte von			
	Ba Cl <sub>2</sub>	Ca Cl <sub>2</sub>	Mg Cl <sub>2</sub>	Zn Cl <sub>2</sub>
0·001—0·002	1·61	1·4	1·44	1·46
0·002—0·01	1·61	1·42	1·46	1·45
0·01—0·05	1·45	1·41	1·49	1·45
0·05—0·1	1·4	1·38	1·39	1·37
0·1—0·5	1·37	1·36	1·37	1·49
0·5—1	1·42	1·44	1·51	1·68

Aus diesen Zusammenstellungen ist folgendes zu entnehmen: Aus Tabelle VII ist ersichtlich, daß die *n*-Werte von Kalium- und Natriumoxydhydrat, ebenso wie jene der Säuren, mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 zustreben. Die von Natriumoxydhydrat sind in höheren Konzentrationen (von 0·1 angefangen) größer als jene von Kalhydrat, was der größeren chemischen Affinität des Natriumions zu Wasser entspricht.

Ein ganz anderes Bild als die Säuren und die genannten Basen geben die Salze (Tabelle VIII bis XIII). Wenn man auch die gegebenen Zahlen im Hinblick auf manche Unsicherheiten, namentlich bei den zu ihrer Berechnung angewendeten Werten für die Grenzleitfähigkeiten, als nicht durchaus verlässlich bezeichnen könnte, so ergibt sich doch aus dem ganzen Zahlenmaterial, welches recht verschiedene Salze umfaßt, mit Sicherheit, daß die *n*-Werte von Salzen ganz anders verlaufen als jene der Säuren und Basen. Ein Kleinerwerden derselben mit wachsender Verdünnung findet hier nur bei jenen *n* statt, welche den höchsten Konzentrationen entsprechen, und auch die bei den Säuren und Basen

<sup>1</sup> Die Leitfähigkeiten für die Tabellen VII bis XIII (mit Ausnahme von VIII) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 1102 bis 1106, entnommen. Für die Ionenbeweglichkeiten wurden benutzt die Angaben von F. Förster (Elektrochemie, p. 80) und Kohlrausch-Holborn für Tabelle XIII (p. 200); doch wurde der Wert für  $\frac{1}{2}$  Ba<sup>+</sup> auf 55 erniedrigt und jener für  $\frac{1}{2}$  Mg<sup>+</sup> auf 49·7 erhöht.

konstatierte Parallelität dieser Werte und der chemischen Affinitäten der betreffenden Elektrolyte zu Wasser ist hier nicht vorhanden; die  $n$ -Werte der verschiedenen Salze sind im allgemeinen nahezu gleich groß. Nur bei den Acetaten der Alkalien (Tabelle XII) zeigt sich eine starke Andeutung des Vorhandenseins einer solchen Beziehung bei den  $n$ -Werten der höheren Konzentrationen, da diese in der Reihe K, Na, Li von links nach rechts wachsen, ebenso wie die chemischen Affinitäten, welche diese Ionen Wasser gegenüber besitzen. Auch sind hier die  $n$ -Werte im allgemeinen größer als die der anderen Salze. Betrachtet man die anderen Salzreihen, so bemerkt man wohl, daß in den höchsten Konzentrationen die  $n$ -Werte von Na und Li meist größer sind als die der entsprechenden Kaliumsalze; dem stehen aber bei Cs- und Rb-Salzen  $n$ -Werte gegenüber, die nicht kleiner sind als die entsprechenden Werte für Kalium, sondern größer.

Der Verlauf der  $n$ -Werte bei Salzen ist demnach durchaus verschieden von jenem, welcher bei den Säuren und Basen konstatiert worden ist.

Um zu einer Erklärung für diese Unterschiede sowie für den Verlauf der  $n$ -Werte überhaupt zu kommen, muß auf jene Vorstellung zurückgegriffen werden, welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung gebildet hatte, derzufolge sich der Zerfall eines Elektrolyten in seine Ionen als die Wirkung zweier Kräfte darstellt (siehe die Einleitung). Wenn diese allein, ohne weitere Beeinflussung durch Adsorption und Ionenanziehung zur Wirkung kommen, dann muß das  $n$  der Verdünnungsformel  $= 1$  werden, ein Idealfall, der bei Säuren und Basen auch wirklich eintritt, wenn die Verdünnung bis zum Aufhören der Adsorption<sup>1</sup> fortgeschritten ist (siehe

<sup>1</sup> Daß Adsorptionen in stärkster Verdünnung verschwinden, ist in der 2. Abhandlung der »Studien über Adsorption in Lösungen«, M. f. Ch., 1911, p. 857, gezeigt worden. Diese durch das Experiment begründete Anschauung läßt sich übrigens, entgegen einigen in der Literatur befindlichen Angaben, auch theoretisch erklären, wenn man berücksichtigt, daß Wasser stark assoziiert ist und daß diese Assoziation beim Auflösen von Stoffen in Wasser verändert wird.

Tabelle I und VII). Das allmähliche Wachsen der  $n$ -Werte mit steigender Konzentration, das bei allen Säuren und den zwei untersuchten Basen statthat, wird durch die adsorbierende Wirkung des Wassers bewirkt und muß durch diese bedingt sein, da die  $n$ -Werte der genannten Elektrolyte den chemischen Affinitäten derselben zu Wasser parallel laufen. Der Verlauf dieser  $n$ -Werte entspricht demnach vollkommen den entwickelten Vorstellungen.

Bei den Salzen sind die Verhältnisse komplizierter. Da hier die  $n$ -Werte bei wachsender Verdünnung nicht kleiner werden, so muß, in dem Maße, als die Adsorption schwächer wird, eine weitere Kraft ins Spiel kommen, welche das Kleinerwerden der  $n$ -Werte verhindert und diese Kraft kann wohl nur die Ionenanziehung sein. Dadurch wird auch die Beziehung zwischen den  $n$ -Werten und den chemischen Affinitäten zu Wasser verdeckt; denn ebenso wie infolge der Adsorption die  $n$ -Werte der Alkalosalze in der Reihe Cs, Rb, K, Na, Li von links nach rechts größer werden sollten, muß die Ionenanziehung aus dem in der Einleitung genannten Grunde in umgekehrter Reihenfolge stärker werden und ein Größerwerden der  $n$ -Werte in diesem Sinne bewirken. Die Konstanz der  $n$ -Werte bei wachsender Verdünnung<sup>1</sup> und die annähernde Gleichheit der  $n$  verschiedenen Salze erscheint demnach erklärlieh und es ist nur mehr die Frage zu beantworten, warum denn die Ionenanziehung, welche dieses Verhalten bedingt, nur bei den Salzen und nicht auch bei den Säuren und Basen erkennbar wird.

Die Beantwortung dieser Frage wird erleichtert, wenn man berücksichtigt, daß der Grund für die große Verschiedenheit in dem Verhalten der genannten Elektrolyte nur in einer solchen Eigenschaft derselben, beziehungsweise ihrer Ionen gesucht werden kann, in welcher die zwischen Salzen einerseits, den Säuren und Basen andererseits bestehende Verschiedenheit in ebenso auffallender Weise zum Ausdruck kommt. Eine solche Eigenschaft ist, wie nicht weiter aus-

<sup>1</sup> Dies gilt bei Ausschluß der  $n$ -Werte, welche den höchsten Konzentrationen entsprechen.

geführt zu werden braucht, die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Ihre Beziehung zur Ionenanziehung wird leicht erkannt, wenn man berücksichtigt, daß diese durch eine Entfernung der Ionen voneinander, mithin auch durch die Ionewanderung, welche der elektrische Strom bewirkt, verringert werden muß. Da nun das  $H^+$  und das  $OH^-$  außergewöhnlich große Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, so wird auch die Ionenanziehung bei Säuren und auch bei Basen eine außergewöhnlich große Verminderung erfahren müssen. Es wird demnach verständlich, daß der Einfluß der Ionenanziehung bei diesen Elektrolyten (namentlich bei den Säuren) nicht so wie bei den Salzen in Erscheinung tritt. Wenn dieser Schluß richtig ist, dann werden die besprochenen Verschiedenheiten der  $n$ -Werte bei Ausschaltung der Ionewanderung, d. h. bei Berechnung dieser Werte aus den Gefrierpunktserniedrigungen nicht auftreten dürfen (siehe weiter unten). Die Ionenanziehung kommt übrigens höchstwahrscheinlich auch bei den  $n$ -Werten von Kaliumoxydhydrat in Betracht. Diese (Tabelle VII) sind nämlich, wie schon erwähnt und erklärt worden ist, in den höheren Konzentrationen kleiner als jene von Natronhydrat; bei fortschreitender Verdünnung nehmen aber die  $n$ -Werte der Kaliverbindung langsamer ab, so daß sie schließlich größer werden als jene von Natronhydrat. Es kommt hier offenbar, wie bei den Salzen nur in geringerem Maße, nach dem Aufhören der Adsorption die Ionenanziehung zur Geltung, die beim  $K^+$  stärker als beim  $Na^+$  sein muß. Die Basen nehmen also in dieser Hinsicht eine Mittelstellung zwischen Säuren und Salzen ein, was mit der Größe der Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Ionen in Einklang steht.

Die Betrachtung der Tabellen VIII bis XIII zeigt weiter, daß bei den untersuchten Salzen, mit Ausnahme der Alkalinitrate, ein (schon bei Schwefelsäure beobachtetes) Minimum der  $n$ -Werte auftritt. Dasselbe zeigt sich besonders deutlich bei den Haloidsalzen der Alkalien (und zwar bei derselben Konzentration wie bei Schwefelsäure). Es tritt also im Bereich dieses Minimums eine Verlangsamung der Dissoziation ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung können wir annehmen, daß in konzentrierteren Lösungen die Salze zum Teil in Form von Autokomplexverbindungen vorhanden sind, nach deren schließlich Zerfall beim Verdünnen eine Verlangsamung der Ionenbildung eintreten könnte.

Diese Erklärung findet eine Stütze in folgendem: Bei den Chloriden der Alkalien tritt nämlich dieses Minimum, wenn man den Gang der *n*-Werte bei fortschreitender Verdünnung betrachtet, zuerst bei Kalium, dann der Reihe nach bei Ammonium, Natrium, Lithium auf. In dem Maße, in welchem die Tendenz zur Komplexbildung größer wird, tritt demnach der Zerfall der angenommenen Autokomplexverbindungen auch später, d. h. bei größerer Verdünnung ein.

Die *n*-Werte der Alkalinitrate sind am gleichmäßigsten; ein Minimum ist hier nicht erkennbar. Die van't Hoff'sche Formel  $\frac{C_1^{1.5}}{C_2} = K$  wird daher bei diesen Salzen am besten anwendbar sein.

### *n*-Werte von Säuren und Salzen aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet.

Die chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser sind schon vor längerer Zeit als die Ursache abnormaler Erscheinungen auf kryoskopischem Gebiet erkannt worden. Erwähnt seien namentlich die Untersuchungen von S. Arrhenius<sup>1</sup> und W. Biltz,<sup>2</sup> welche gelehrt haben, daß die bei Salzen der alkalischen Erden und der Alkalien auftretenden Anomalien der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen, die in einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Minimum dieser Werte zutage treten, von den chemischen Affinitäten der betreffenden Kationen gegen Wasser bedingt werden. In analoger Weise äußern sich auch die zwischen Anionen und Wasser vorhandenen Affinitäten, wie man z. B. durch vergleichende Betrachtung der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Nitrate und Chloride von Kalium und Natrium sehen kann.<sup>3</sup>

Da man, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt worden ist, mit Hilfe der *n*-Werte einen näheren Einblick in die Dissoziationsverhältnisse der Elektrolyte gewinnen kann, so war es nunmehr geboten, auch jene *n*-Werte zu ermitteln, die sich aus den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 2, 491 (1888).

<sup>2</sup> Ib., 40, 185 (1902); siehe auch Jones, Am. Chem. Journ., 23, 89, 512 (1900).

<sup>3</sup> Siehe auch W. Biltz, l. c.

berechnen lassen.<sup>1</sup> Auch hier werden Adsorption und Ionenanziehung die Größe der  $n$ -Werte in bestimmter Weise beeinflussen. Was zunächst die voraussichtliche Wirkung der Adsorption betrifft, so wird die zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und jenen des Wassers wirkende Anziehung ihre Trennung erschweren und mithin die Gefrierpunktserniedrigung erhöhen;<sup>2</sup> man wird größere Werte für  $C_i$  und mithin kleinere  $n$ -Werte zu erwarten haben. Die aus den osmotischen Dissoziationsgraden gerechneten  $n$ -Werte werden daher, im Gegensatz zu jenen, die aus elektrolytischen  $\alpha$ -Werten abgeleitet sind, voraussichtlich um so kleiner sein, je größer die chemische Affinität des betreffenden Elektrolyten ist, die er Wasser gegenüber besitzt. In der Gruppe der Alkalien sollte demnach Cäsium die größten und Lithium die kleinsten  $n$  besitzen.

Der zweite Faktor, der ins Spiel kommt, die Ionenanziehung, wird die Trennung der Moleküle des Wassers von jenen des gelösten Stoffes erleichtern und somit voraussichtlich eine Vergrößerung der  $n$ -Werte bedingen. Jene Elektrolyte, die der Adsorption am wenigsten unterworfen sind und bei welchen daher die Ionenanziehung am stärksten wirken kann, werden die größten  $n$ -Werte zeigen müssen. Es sollte also auch infolge der Ionenanziehung Cäsium die größten, Lithium die kleinsten osmotischen  $n$ -Werte besitzen; die  $n$ -Werte müßten fallen in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na, Li. Das ist nun tatsächlich der Fall, wie man aus den folgenden Tabellen ersehen kann.

<sup>1</sup> Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen geben durch Division mit dem theoretischen Wert (1.85) die van't Hoff'schen  $i$ -Werte, aus welchen die Dissoziationsgrade nach der Gleichung  $i = 1 - \alpha + n\alpha$  ermittelt worden sind. Die weitere Berechnung der  $n$ -Werte geschah so, wie früher angegeben wurde.

<sup>2</sup> Siehe S. Arrhenius, l. c., p. 500.

Tabelle XIV.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen $\alpha$ gerechnet	
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0·005—0·006	1·88	1·79
0·006—0·01	1·87	1·75
0·01—0·02	1·69	1·56
0·02—0·05	1·57	1·45
0·05—0·1	1·37	1·37
0·1—0·2	1·31	1·31
0·2—0·3	—	1·27
0·3—0·4	—	1·24

Tabelle XV.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen $\alpha$ gerechnet					
	CsNO <sub>3</sub>	RbNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>
0·01—0·02	2·05	—	1·35	1·21	1·3	—
0·02—0·05	(1·83)	—	1·45	(1·56)	1·32	—
0·05—0·1	2·3	(2·56)	1·62	1·51	1·34	1·09
0·1—0·2	2·11	1·96	1·65	1·58	1·35	—
0·2—0·3	1·81	1·89	—	—	—	—
0·3—0·5	—	1·61	—	—	—	—

Tabelle XVI.

Konzentration	<i>n</i> -Werte aus osmotischen $\alpha$ gerechnet von							
	CsCl	RbCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	NaCl	LiCl	KBr	NaBr
0·005—0·01	—	—	1·94	1·74	1·46	1·2	—	—
0·01—0·02	—	—	1·63	1·44	1·41	1·18	—	—
0·02—0·05	—	—	1·5	1·34	1·44	1·29	1·64	1·57
0·05—0·1	—	—	(1·28)	1·42	1·31	1·306	1·45	1·37
0·1—0·2	2·07	1·42 <sup>1</sup>	1·37	1·32	1·39	—	1·37	1·45
0·2—0·3	1·74	1·46	1·39	—	1·25	—	1·31	—
0·3—0·5	1·56	1·43	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Dieser *n*-Wert gilt für die Konzentration 0·1095—0·2.

Die zur Berechnung der  $n$ -Werte benutzten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen sind für die Cäsium- und Rubidiumsalze der Arbeit von W. Biltz (Zeitschr. f. phys. Chem., 40 [1902], p. 198, 218), alle anderen den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Aufl., p. 822) entnommen.

Man sieht, daß die  $n$ -Werte der Alkalinitrate und -chloride (Tabelle XV und XVI) in der Reihe Cs, Rb, K,  $\text{NH}_4$ , Na, Li von links nach rechts allmählich kleiner werden; ebenso zeigt Schwefelsäure (Tabelle XIV) der Erwartung entsprechend kleinere  $n$  als Salpetersäure.

Die vermutete Beziehung zwischen den  $n$ -Werten und den chemischen Affinitäten der Elektrolyte zu Wasser tritt demnach bei Berechnung der  $n$  aus osmotischen Daten auch bei Salzen zutage. Hier sowohl wie auf elektrolytischem Gebiete haben sich also die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Adsorption auf die  $n$ -Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen.

Aus den Tabellen XIV, XV und XVI ist weiter zu ersehen, daß die osmotischen  $n$ -Werte jedes Elektrolyten einen Gang besitzen: Bei Salpetersäure und Schwefelsäure findet ein ununterbrochenes Steigen der  $n$ -Werte mit der Verdünnung statt; bei den Salzen ist der Gang dieser Werte je nach der Natur des Elektrolyten und der Konzentration verschieden; man beobachtet sowohl ein Fallen wie auch ein Steigen. Es wäre gewagt, bestimmte Regeln ableiten zu wollen, da die vorliegenden Daten zu wenig zahlreich sind und schließlich auch die Richtigkeit aller dieser Werte wohl mit Recht bezweifelt werden kann. Immerhin läßt sich sagen, daß wahrscheinlich auch bei den Salzen, wie bei Salpetersäure und Schwefelsäure, im Bereich der größten Verdünnung die  $n$ -Werte mit der Verdünnung steigen und daß hier, ebenso wie bei den elektrolytischen  $n$ -Werten der Salze, bei mittleren Konzentrationen ein Minimum derselben auftritt.

Der Verlauf der osmotischen  $n$ -Werte von Salzen ist demnach im wesentlichen nicht verschieden von jenem, der sich aus den Leitfähigkeiten ergeben hat. Bei den Säuren

hingegen zeigt sich eine sehr auffallende Verschiedenheit: die osmotischen  $n$  werden bei wachsender Verdünnung allmählich größer, die elektrolytischen werden kleiner!

Im Hinblick auf das schon früher bei Besprechung des Verhaltens der elektrolytischen  $n$ -Werte von Säuren Gesagte wird auch diese große Verschiedenheit erklärlieblich. Es ist dort bereits die Ionenanziehung als ein den Verlauf der  $n$ -Werte bedingender Faktor bezeichnet und darauf hingewiesen worden, daß sich der Einfluß der Ionenanziehung bei Säuren auf osmotischem Gebiet anders äußern müßte als auf elektrischem. Denn während derselbe im letzteren Falle infolge der Ionewanderung in den Hintergrund treten muß, bleibt er in dem ersten Falle bestehen. Die elektrolytischen  $n$  der Säuren müssen daher bei steigender Verdünnung, beim Aufhören von Adsorption und Ionenanziehung, welche vergrößernd auf diese Werte wirken, kleiner werden; und anderseits müssen die osmotischen  $n$  der Säuren infolge der Fortdauer der die  $n$  vergrößernden Ionenanziehung und bei Abnahme der Adsorption, welche diese  $n$ -Werte verkleinert, eine Vergrößerung erfahren.

Es haben sich demnach auch die Voraussetzungen, die hinsichtlich des Einflusses der Ionenanziehung auf die  $n$ -Werte gemacht worden sind, als zutreffend erwiesen. Ohne die Annahme einer Ionenanziehung und deren Abhängigkeit von den Wanderungsgeschwindigkeiten könnte der so überraschend verschiedene Verlauf der elektrolytischen und osmotischen  $n$ -Werte bei den Säuren kaum anders als durch die Annahme erklärt werden, daß diese  $n$ -Werte zwei ganz verschiedenen Dissoziationsvorgängen entsprechen. Ein Zweifel an der Gültigkeit der Dissoziationstheorie erscheint aber im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wohl noch weniger berechtigt als früher. Es ist allerdings klar geworden, daß die aus den Leitfähigkeiten gerechneten Dissoziationsgrade die tatsächlich erfolgte Ionenspaltung nicht ganz richtig zum Ausdruck bringen; dasselbe gilt aber auch für die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten  $\alpha$ -Werte. Der direkte Vergleich der auf

die eine und die andere Weise erhaltenen Dissoziationsgrade ergibt aber doch nur recht kleine Unterschiede. Bei den starken Mineralsäuren und den Alkalichloriden sind die osmotischen  $\alpha$  größer als die elektrolytischen, bei den Alkalinitraten ist ihr Größenverhältnis je nach der Konzentration und der Natur des Metalls verschieden. Viel deutlicher treten alle diese Verschiedenheiten in dem Gang der  $n$ -Werte hervor.

### Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß zwischen dem in der allgemeinen Verdünnungsformel enthaltenen Exponenten  $n$  einerseits, den inneren Reibungen und den Wanderungsgeschwindigkeiten andererseits bestimmte Beziehungen bestehen, die auf die zwischen Wasser und den Elektrolyten vorhandenen chemischen Affinitäten zurückgeführt werden können.

Diese Beziehung allein genügt indessen nicht, um den so verschiedenen Verlauf der  $n$ -Werte zu erklären; diese müssen noch einem anderen Einfluß unterliegen und es war möglich, zu zeigen, daß durch die Annahme einer bis in den Bereich der größten Verdünnungen gehenden Ionenanziehung eine Erklärung für diesen Verlauf gegeben werden kann, wonach die Größe der  $n$ -Werte durch Adsorption (mit Wasser als Adsorbens) und Ionenanziehung bestimmt erscheint. Dies und der Umstand, daß die  $n$ -Werte von der Anzahl der Ionen unabhängig sind, wie man aus dem Vergleich der Tabelle XIII mit den vorhergehenden sehen kann, nötigt zu dem Schlusse, daß das Massenwirkungsgesetz für den Vorgang der elektrolytischen Spaltung in wässerigen Lösungen keine Gültigkeit besitzt. Gestützt wird diese Folgerung auch noch durch die Tatsache, daß sich die elektrolytischen  $n$ -Werte von Säuren und Basen mit steigender Verdünnung dem Endwert 1 nähern. Man kann sich dieses überraschende Verhalten erklären, wenn man die elektrolytische Spaltung als das Resultat der Einwirkung von zwei Kräften auffaßt, der einen, welche die Bestandteile des Elektrolyten zusammenhält, und einer zweiten, welche ihn in Ionen zu spalten sucht. Die Formel, durch

welche die elektrolytische Spaltung ausgedrückt wird, geht daher in diesem Falle in die einfachste Form:  $\frac{C_i}{C_s} = K$  über und da dies unter Umständen geschieht, unter welchen man annehmen muß, daß die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung aufhört (und auch andere Komplikationen nicht mehr vorhanden sind), so hätte man in dieser einfachen Formel den Ausdruck des Gesetzes zu erblicken, durch welches die elektrolytische Spaltung der genannten Elektrolyten geregelt wird. Die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades mit der Konzentration, wie sie sich aus seiner experimentellen Bestimmung ergibt, wäre demnach, in verdünnteren Lösungen, nur durch die Wirkung von Adsorption und Ionenanziehung bedingt.

Setzt man voraus, daß prinzipielle Unterschiede zwischen dem Dissoziationsvorgang von Säuren und Basen einerseits und jenem der Salze anderseits nicht vorhanden sind, dann müßte man folgern, daß auch bei Salzen die Ionen-dissoziation tatsächlich gemäß der Formel  $\frac{C_i}{C_s} = K$  verläuft.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß die Sorption, die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen, durch eine vollkommen analoge Formel:  $\frac{C_1^n}{C_2} = K^1$  dargestellt wird und daß auch hier  $n = 1$  wird, wenn der den einfachen Vorgang komplizierende Faktor (in diesem Falle die Adsorption) in Wegfall kommt.<sup>2</sup> Auch hier unterliegt ein Stoff der gleichzeitigen Einwirkung von zwei Kräften, deren Resultierende, wenn andere Einflüsse nicht vorhanden sind, durch die einfache Formel:  $\frac{C_1}{C_2} = K$  dargestellt werden kann.

<sup>1</sup>  $C_1$  und  $C_2$  sind die Konzentrationen in den beiden Phasen.

<sup>2</sup> M. f. Ch., 1911, p. 857.

# Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 76

## Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen

Von

G. v. Hevesy und F. Paneth

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1915)

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden,<sup>1</sup> daß die Isotopen Radium *D* und Blei einander in ihren elektrochemischen Reaktionen völlig vertreten können, d. h. wenn man eine Elektrode oder die Ionen der diese umspülenden Lösung teilweise oder gänzlich durch das Isotop ersetzt, wird das Potential der Elektrode nicht geändert; und durch das Potential ist bekanntlich im Sinne der Nernst'schen Theorie eindeutig das elektrochemische Geschehen an der Einzel-elektrode festgelegt.

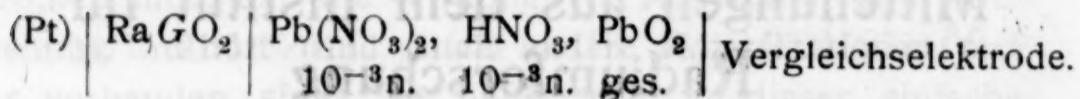
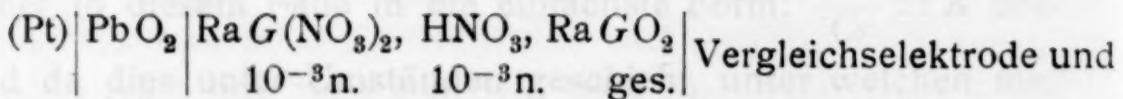
Inzwischen ist es Herrn Prof. O. Hönigschmid und Fräulein Dr. St. Horovitz gelungen, aus ostafrikanischer Pechblende ein anderes Blei-Isotop, Ra *G*, abzuscheiden.<sup>2</sup> Die chemisch reinen Salze, die sie uns freundlichst zur Verfügung stellten, ermöglichen es uns, unsere früheren mit minimalen Quantitäten Radium *D* ausgeführten Messungen in bequemerer Weise mit Ra *G* zu wiederholen und zu bestätigen und einige neue hinzuzufügen, worüber im folgenden berichtet wird.

<sup>1</sup> G. v. Hevesy und F. Paneth, diese Ber., 123, 1909 (1914); Phys. Zeitschr., 15, 797 (1914).

<sup>2</sup> O. Hönigschmid und St. Horovitz, diese Sitzungsberichte, 123, 2407 (1914).

## 1.

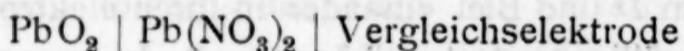
## Die Ketten



Bei einer früheren Gelegenheit konnte gezeigt werden, daß der Zusatz von  $Pb(NO_3)_2$  zum zweiten Glied der Kette

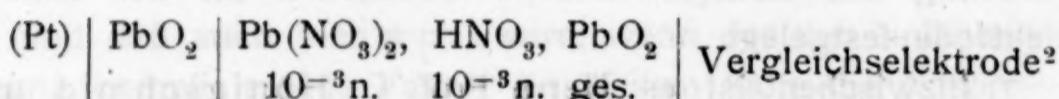


ebenso wirkt, wie wenn man die entsprechende  $RaD(NO_3)_2$ -Menge zugesetzt hätte.<sup>1</sup> Um dem Einwand zu entgehen, daß der Effekt dadurch vorgetäuscht wird, daß die  $RaDO_2$ -Elektrode infolge eines elektrochemischen Vorganges mit  $PbO_2$  bedeckt wird und wir den Potentialsprung



messen, welcher sich bei weiterem  $Pb^{++}$ -Zusatz naturgemäß so verhält, wie es die elektrochemische Theorie fordert, haben wir die folgenden Versuche angestellt.

## Die Kette



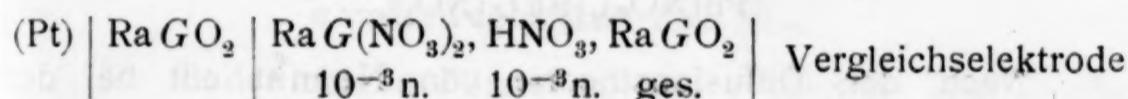
wurde mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers<sup>3</sup> bis auf  $\pm 1/100$  Millivolt auskompensiert; nun ersetzen wir das

<sup>1</sup> G. v. Hevesy und F. Paneth, I. c.

<sup>2</sup> Als Vergleichselektrode verwendeten wir auch diesmal die Normalkalomelektrode.

<sup>3</sup> Bei diesen Versuchen benutzten wir statt des Kapillarelektrometers ein Galvanometer von einer Empfindlichkeit von  $2 \cdot 4 \cdot 10^{-10}$  Ampère pro 1 mm der Skala des Ablesefernrohres und einem Widerstand von 10,000 Ohm als Nullinstrument. Als sehr bequem erwies sich auch der Kompensationsapparat von Siemens und Halske, der die direkte Ablesung von 5 Stellen (bis  $10^{-5}$ , resp.  $10^{-7}$  Volt) gestattete.

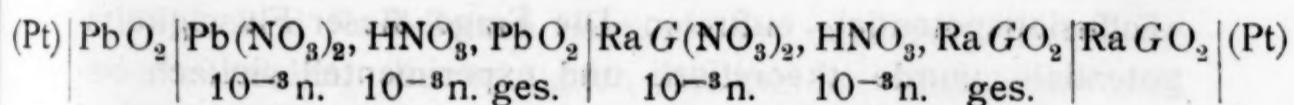
zweite Glied der Kette durch eine gleichnormale<sup>1</sup>  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die mit  $\text{RaGO}_2$  gesättigt war und den gleichen Gehalt an Salpetersäure hatte, und untersuchten sofort, ob sich die Kompensation geändert hatte. Die erste Ablesung, die schon 2 bis 3 Sekunden nach dem Hineintauchen der Superoxydelektrode gemacht werden konnte, zeigte diese Kette als innerhalb  $\pm 1/100$  Millivolt gleich mit der früheren. Da anderseits nachgewiesen werden konnte, daß beim Hineintauchen einer Bleisuperoxydfläche in eine Bleinitratlösung während 10 Sekunden nur ein geringer Bruchteil der Bleiatome der obersten Molekularschicht sich gegen Bleiatome der Lösung austauscht,<sup>2</sup> folgt daraus, daß wir beim obigen Versuch tatsächlich den Potentialsprung zwischen einer Oberfläche, die im wesentlichen aus  $\text{PbO}_2$  bestand, und einer  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gemessen haben und daß dieser innerhalb  $\pm 1/100$  Millivolt dem zwischen Bleisuperoxyd und Bleinitratlösung gleich ist. Dasselbe Ergebnis zeigte die Untersuchung der Kette



beim Ersetzen des zweiten Gliedes durch eine korrespondierende  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

## 2.

### Die Kette



Die Normalpotentiale der  $\text{PbO}_2$ -Oberflächen schwanken untereinander je nach der Darstellungsart des Superoxydes oft um mehrere Millivolt. Es ist uns jedoch durch genaues Konstanthalten der Versuchsbedingungen gelungen, dünne Schichten von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{RaGO}_2$  auf Platindrähten niederzuschlagen, deren Potentiale in günstigen Fällen nur Differenzen

<sup>1</sup> Die Herstellung der Normallösungen setzt natürlich die Kenntnis der genauen Atomgewichte voraus; für unser  $\text{RaG}$  hatten Hönigschmid und Horovitz 206.05 gefunden, für Blei 207.18.

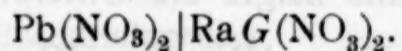
<sup>2</sup> G. v. Hevesy, diese Sitzungsberichte, 14. Januar 1915; Phys. Zeitschr., 16, 52 (1915).

von  $1/100$  Millivolt zeigten, wenn eine Kette in der oben angegebenen Weise zusammengestellt wurde; innerhalb dieser Grenze sind ihre Potentiale also als gleich anzunehmen. Es wäre nicht richtig, diese Übereinstimmung als zufällig anzusehen, da sie um so besser erreicht wurde, je sorgfältiger wir die Bedingungen konstant hielten.<sup>1</sup> Doch ist es klar, daß diese Versuche nicht denselben Grad von Sicherheit besitzen wie die unter 1 und 3 beschriebenen, da dort nur Lösungen ausgetauscht werden, die exakter reproduzierbar sind.

Daß das Flüssigkeitspotential in dieser Kette bei der hier erreichbaren Genauigkeit vernachlässigt werden kann, wird durch den folgenden Versuch sehr wahrscheinlich gemacht.

### 3.

#### Das Flüssigkeitspotential



Nach der Diffusionstheorie von Nernst eilt bei der Diffusion eines Elektrolyten das schnellere Ion voran, wodurch eine Potentialdifferenz entsteht, die auf die zurückgebliebenen, entgegengesetzt geladenen Ionen beschleunigend wirkt. Entsprechend wird in der Grenzschicht zweier Elektrolyte, deren Ionen verschiedene Beweglichkeiten besitzen, ein sogenanntes »Diffusionspotential« auftreten. Die Frage dieser Flüssigkeitspotentiale wurde theoretisch und experimentell vielfach behandelt.<sup>2</sup> Nach der allgemeinen von Planck<sup>3</sup> gegebenen mathematischen Fassung ist

$$E = 0.02507 \ln \xi \text{ Volt},$$

<sup>1</sup> In einzelnen Fällen war die Potentialdifferenz der  $\text{RaG}\text{O}_2$ - und  $\text{PbO}_2$ -Elektroden sogar geringer als  $5 \cdot 10^{-6}$  Volt.

<sup>2</sup> Nernst, Zeitschr. für phys. Chem., 2, 613 (1888); 4, 129 (1889); derselbe, W. A., 45, 360 (1892); Nernst und Pauli, ebenda, p. 353; Planck, W. A., 39, 161 (1890); 40, 561 (1890); Negbaur, W. A., 44, 737 (1891); Loven, Zeitschr. für phys. Chem., 20, 593 (1896); Tower, ebenda, p. 198; Johnson, Drud. Ann., 14, 995 (1904); Henderson, Zeitschr. für phys. Chem., 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

<sup>3</sup> W. A. 40, 567 (1890).

wo  $\xi$  durch die in  $\xi$  transzendenten Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

gegeben ist.

Die Formel wird wesentlich einfacher, wenn sich gleichkonzentrierte Elektrolyte, die ein Ion gemeinsam haben, berühren, und lautet in unserem Falle<sup>1</sup>

$$E = 0.0002 T \log \frac{2u_1 + v}{2u_2 + v},$$

wo

$T$  = die absolute Temperatur,

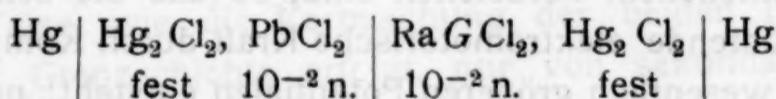
$u_1$  = Beweglichkeit des  $\text{RaG}^{++}$ ,

$u_2$  = Beweglichkeit des  $\text{Pb}^{++}$ ,

$v$  = Beweglichkeit des  $\text{NO}_3^-$ .

Da in der obigen Formel  $u_2$  und  $v$  bekannt sind, ergibt die Ermittlung von  $E$  unmittelbar den Wert von  $u_1$  und, wegen des einfachen Zusammenhangs, der zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit vorhanden ist, auch den der Diffusionskonstante des  $\text{RaG}$ .

Zur Messung des Flüssigkeitspotentials zwischen Lösungen von  $\text{Pb}$ - und  $\text{RaG}$ -Salzen liegt es am nächsten, Elektroden zu verwenden, die bezüglich des Anions umkehrbar sind; z. B. die Kette



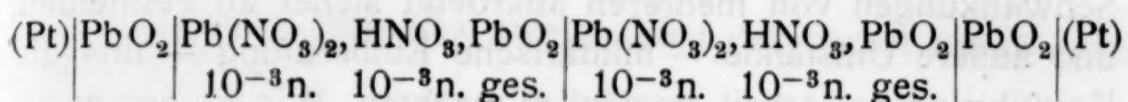
Hier sind die Elektrodenpotentiale nach der Theorie von Nernst als unabhängig von den Kationen, also bei gleicher Konzentration der Lösungen als gleich anzusehen, da auch der Dissoziationsgrad der isotopen Salze jedenfalls mit hier verschwindendem Fehler als gleich angenommen werden kann; man könnte also mit dieser Kette direkt das Flüssigkeitspotential messen. Die praktische Ausführung scheiterte aber

<sup>1</sup> Henderson, Zeitschr. für phys. Chem., 63, 335 (1908).

an der Schwierigkeit, daß es uns nicht gelungen ist, Kalomel-elektroden herzustellen, die regelmäßig untereinander weniger differieren, als die erwarteten Flüssigkeitspotentiale ausmachen; auch Ketten, die an Stelle des  $\text{RaGCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  enthielten, zeigten elektromotorische Kräfte bis zu  $\pm 50$  Mikrovolt. Wir dachten daran, diesen Fehler dadurch zu umgehen, daß wir eine solche Kette auskompensieren und dann durch eine geeignete Hebervorrichtung die eine  $\text{PbCl}_2$ -Lösung entfernen und durch eine  $\text{RaGCl}_2$ -Lösung ersetzen; wie wir uns aber durch Vorversuche überzeugten, bei denen auch die Füllung wieder mit  $\text{PbCl}_2$ -Lösung erfolgte, wird bei gründlicher Erneuerung der Lösung das Potential der Kalomelelektrode auch leicht um 10 bis 100 Mikrovolt geändert, so daß wir auf die Verwendung dieser Elektroden verzichten mußten.

Viel weniger empfindlich gegen den Austausch der umspülenden Lösung sind, wie wir schon gelegentlich der unter 1) beschriebenen Versuche beobachtet haben, die  $\text{PbO}_2$ -Elektroden. Der Ersatz der Pb-Lösung gegen eine  $\text{RaG}$ -Lösung hat hier aber das Auftreten von 2 neuen Potentialen zur Folge, des Flüssigkeitspotentials und des Elektrodenpotentials  $\text{RaG}$ -Lösung |  $\text{PbO}_2$ ; denn die  $\text{PbO}_2$ -Elektrode ist nicht, wie die Kalomelelektrode, von der Natur des Kations unabhängig. Wir können darum streng genommen nur angeben, daß die Summe beider Potentiale unter einem bestimmten Wert bleibt. Nun ist es aber außerordentlich unwahrscheinlich, daß die beiden Potentiale gerade von gleichem numerischen Betrag und verschiedenem Vorzeichen sind, so daß die sehr geringe zu beobachtende elektromotorische Kraft durch Kompensation von zwei wesentlich größeren Potentialen entsteht; namentlich deshalb unwahrscheinlich, weil elektromotorische Kräfte ganz der gleichen Größenordnung auch dann auftreten, wenn statt in die  $\text{RaG}$ -Lösung die Elektrode wieder in die ursprüngliche Pb-Lösung getaucht wird. Wir glauben darum annehmen zu dürfen, daß das Flüssigkeitspotential sich in den Grenzen hält, die durch die auftretende Potentialdifferenz gegeben sind, betonen aber nochmals, daß vom Standpunkt der elektrochemischen Theorie selbstverständlich Elektroden, die bezüglich des Anions umkehrbar sind, vorzuziehen wären.

Die Ermittlung der gesuchten Potentialdifferenz geschah folgendermaßen. Wir stellten die Kette



zusammen;<sup>1</sup> die Superoxydflächen tauchten in Gefäße mit den Bleinitratlösungen, die durch einen mit derselben Lösung gefüllten Heber verbunden waren. Diese Kette sollte überhaupt keine Potentialdifferenz aufweisen, tatsächlich ließ sich ihr Wert aber nicht unter 5 Mikrovolt bringen und betrug bei den meisten Versuchen ungefähr 10 Mikrovolt. Ihre elektromotorische Kraft wurde auf Mikrovolt genau bestimmt. Nach erfolgter Kompensation der Kette wurde der Heber mit einer Schraubvorrichtung in die Höhe gezogen und die eine der Bleinitratlösungen durch eine korrespondierende  $RaG(NO_3)_2$ -Lösung ersetzt, sodann Elektrode und Heber wieder in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, was die Einschaltung des gewünschten Diffusionspotentials zur Folge hatte, und die Kette auskompensiert.

Die beschriebene Anordnung wurde bei anderer Gelegenheit zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen benutzt und wie wir uns durch die Anwendung gefärbter Flüssigkeiten überzeugt haben, lässt sich bei ihr die Konvektion völlig vermeiden, wenn man nur für gleiche Niveahöhe in allen Gefäßen vor der Verkoppelung Sorge trägt. Man erreicht dies mit Hilfe eines von der beschriebenen Anordnung unabhängigen Hebersystems.<sup>2</sup> Übrigens ist die Art und Weise, wie die Vermischung der beiden Flüssigkeiten an der Grenzschichte erfolgt, nur von sekundärem Einfluß auf das Potential.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Die Anwesenheit der Salpetersäure beeinflusst das Ergebnis nicht wesentlich, wie aus den Versuchen von O. Sackur [Zeitschr. für phys. Chem., 38, 129 (1901)] hervorgeht.

<sup>2</sup> F. Paneth, diese Sitzungsberichte, 122, 1637 (1913); Kolloid-Zeitschr., 13, 297 (1913).

<sup>3</sup> Vgl. Henderson, Zeitschr. für phys. Chem., 63, 343 (1908); in unserem Fall führen die Berechnungsweisen von Planck-Johnson und von Henderson genau zur gleichen Formel.

Abschließendes über die Versuchsergebnisse können wir noch nicht mitteilen, da es uns bisher nicht gelungen ist, zufällige Schwankungen von mehreren Mikrovolt sicher zu vermeiden, und äußere Umstände — militärische Einberufung — uns die Fortführung der Arbeit unmöglich machten. Wir können es als vorläufiges Ergebnis der Experimente nur als wahrscheinlich hinstellen, daß das Diffusionspotential  $Pb(NO_3)_2 | RaG(NO_3)_2$  kleiner als 1 Mikrovolt ist, woraus (unter Heranziehung der Formel auf p. 799) folgen würde, daß die Differenz der Ionenbeweglichkeiten oder der Diffusionsgeschwindigkeiten des Pb und RaG weniger als  $1/100\%$  ihres Absolutwertes beträgt.

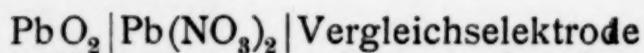
Eine möglichst exakte Bestimmung der Größe des Diffusionspotentials hat hier aus folgendem Grunde besonderes Interesse. Das Pb- und RaG-Atom haben nach den heutigen Anschauungen denselben Durchmesser, was unter anderem die völlige Gleichheit ihrer Spektra sehr wahrscheinlich macht; ihr Massenunterschied wurde experimentell zu einer Atomgewichtseinheit festgestellt, beträgt also rund  $1/2\%$  ihres absoluten Wertes.<sup>1</sup> Der vorliegende Fall eignet sich demnach besonders zur Beantwortung der viel besprochenen Frage, wie weit der Reibungswiderstand der in Flüssigkeiten diffundierenden Teilchen von ihrer Masse und wie weit er von ihrem Durchmesser, beziehungsweise ihrer Oberfläche bedingt wird. Aus unserem Ergebnisse, daß eine Differenz der Ionenbeweglichkeiten des RaG und Pb, wenn überhaupt vorhanden, weniger als  $1/100\%$  beträgt, würde folgen, daß die Ionenbeweglichkeit in Flüssigkeiten von der Masse der Ionen nicht merkbar abhängen kann, so daß praktisch nur die Größe des Radius in Betracht kommt.

Wir haben unsere bisherigen Erfahrungen mitgeteilt, da wir nicht wissen, wann es uns möglich sein wird, die Arbeit fortzusetzen, hoffen aber, auf die Frage zurückkommen zu können. — Frl. Dr. Horovitz möchten wir für ihre Mitarbeit bei der Herstellung der äquinormalen Lösungen der Pb- und RaG-Salze unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>1</sup> Die Masse des  $Pb^{++}$ -Hydrats, die streng genommen statt der des Pb-Atoms betrachtet werden müßte, dürfte bei dem hohen Atomgewicht des Bleies nicht wesentlich größer sein.

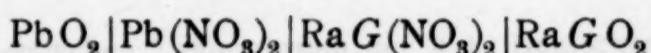
### Zusammenfassung.

1. Ersetzt man das zweite Glied der vorher auskompen-sierten Kette



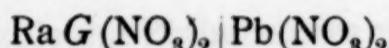
durch eine gleichnormale  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, so ändert sich die Kompensation innerhalb  $\pm 10$  Mikrovolt nicht;  $\text{RaG}$  und Blei sind also innerhalb dieser Versuchsgenauigkeit elektro-chemisch vollkommen vertretbar.

2. Die elektromotorische Kraft der Kette



ist kleiner als 10 Mikrovolt; dieser Versuch zeigt direkt die Gleichheit der elektrochemischen Potentiale von  $\text{RaG}$  und Blei bis zu dieser Grenze.

3. Das Diffusionspotential



beträgt wahrscheinlich weniger als 1 Mikrovolt. Doch wollen wir diesen Versuch nur als vorläufigen gelten lassen, da die Untersuchung vorzeitig abgebrochen werden mußte.



# Zur Kenntnis der substituierten Benzoylbenzoësäuren

Von

Dr. Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

Wie vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von O. Halla<sup>1</sup> gefunden wurde, läßt sich die Kondensation alkylsubstituierter Benzole mit Phthalsäureanhydrid sehr viel leichter ausführen als die des Benzols selbst. So wird aus einem Gemisch von Benzol und Toluol, auch bei großem Überschuß an Benzol, fast ausschließlich Toluylbenzoësäure erhalten. Schon früher hatten Bistrzycky und Schepper<sup>2</sup> Hemipinsäureanhydrid mit Anisol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Benzol zu Trimethoxybenzoylbenzoësäure kondensieren können. Ähnlich fanden später Scholl und Neovius,<sup>3</sup> daß die Einführung zweier Phthalsäurereste in das Diphenyl selbst auf große Schwierigkeiten stößt, während diese Reaktion bei den Ditoluylen<sup>4</sup> ohne Schwierigkeit gelingt. Diese Befunde ist man gewöhnt, mit der größeren Reaktionsfähigkeit des durch positivierende Gruppen substituierten Benzolkerns zu erklären. Im Einklang damit steht die bekannte Tatsache, daß das eine negativierende Gruppe tragende Nitrobenzol bisher niemals zu einer Benzoylbenzoësäure

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 637 (1911).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 41, 3027 (1908).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 44, 1075 (1911).

<sup>4</sup> Scholl und Seer, Berl. Ber., 44, 1091 (1911).

kondensiert werden konnte. Auch sonst ist die Verschweißung eines Phthalsäurerestes mit negativ substituiertem Benzol nur in Ausnahmefällen gelungen, so bei der Darstellung von *p*-Chlorbenzoylbenzoësäure nach dem D. R. P. 75288 (1894).

Wie Grete Egerer und Hans Meyer<sup>1</sup> gezeigt haben, läßt sich die Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit Benzol und Chlorbenzol ohne Schwierigkeiten ausführen. Dagegen lieferte die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Phthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol sehr geringe Ausbeuten.

Es war darum bemerkenswert, daß es trotzdem gelang, auch eine Trichlorbenzoylbenzoësäure, ausgehend von 4-Chlorphthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol, zu erhalten, ebenso wie Jaroschy<sup>2</sup> gleichzeitig im selben Laboratorium durch Kondensation von 1,4-Dichlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol ohne Schwierigkeiten zu einer isomeren Trichlorbenzoylbenzoësäure gelangte. Aus diesen Versuchen konnte man den Schluß ziehen, daß die halogensubstituierten Phthalsäureanhydride im Vergleich zur Stammsubstanz sich leichter mit negativ substituiertem Benzol kondensieren lassen würden. Wie meine Versuche zeigen, ist das tatsächlich der Fall.

So habe ich aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol in sehr guter Ausbeute Pentachlorbenzoylbenzoësäure, mit Dichlorbenzol Hexachlorbenzoylbenzoësäure erhalten. Mit Tetrabromphthalsäureanhydrid und Brombenzol wurde ebenso ohne Schwierigkeit die Pentabrombenzoylbenzoësäure, mit Dibrombenzol Hexabrombenzoylbenzoësäure, mit Dichlorbenzol Tetrabrombenzoyldichlorbenzoësäure gewonnen. 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und *p*-Dichlorbenzol lieferten Tetrachlorbenzoylbenzoësäure. Von all diesen Kondensationsprodukten lassen sich normale und Pseudoester gewinnen, die ganz die an den bereits bekannten Keton-säureestern beobachteten Erscheinungen zeigen.

Die Kondensation dieser Benzoylbenzoësäuren mittels Schwefelsäure zu den entsprechenden Anthrachinonen stößt zum Teil auf Schwierigkeiten. Während das 1,4,5,8-Tetra-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 69 (1913).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 1 (1913).

chloranthrachinon, das Pentachloranthrachinon und das Hexachloranthrachinon sich leicht bilden, sind die Ausbeuten aus den bromierten Säuren meist schlecht. Die Tetrabrombenzoyldichlorbenzoësäure in das entsprechende Anthrachinon überzuführen, gelang überhaupt nicht. Die Tetrabrombenzoylbenzoësäure läßt sich zwar in das Anthrachinon verwandeln, aber bei länger als einige Minuten währendem Erhitzen tritt gleichzeitig Sulfonierung ein. Die beim Tetrachlorbenzoylbenzoësäurechlorid von Hans Meyer<sup>1</sup> gefundene sterische Behinderung der Überführbarkeit des Chlorids in den Ester wurde wieder beobachtet. Doch gelang es in allen untersuchten Fällen, beide Reihen von Estern darzustellen.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit dürfte die Erkenntnis sein, daß auch unter Umständen nitrierte Benzole der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sind. So konnte aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Nitrobenzol die entsprechende Tetrachlorbenzoylnitrobenzoësäure gewonnen werden. Das entsprechende Anthrachinon ließ sich allerdings nicht darstellen. Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und *o*-Chlornitrobenzol wurden nur Spuren eines Kondensationsproduktes erhalten. Nitrodichlorbenzol und *m*-Dinitrobenzol konnten nicht zur Reaktion gebracht werden.

## Experimenteller Teil.

### Versuche

#### zur Darstellung von *p*-Dichlorbenzoyldichlorbenzoësäure.

25 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid wurden mit 250 g Dichlorbenzol in einem geräumigen Rundkolben im Ölbad erhitzt, bis vollständige Lösung des Anhydrids erfolgt war. Dazu mußte das Ölbad auf ungefähr 180° gebracht werden. Nunmehr wurden ohne besondere Vorsichtsmaßregel 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid durch ein mittels Asbestpapier auf dem Kolben fixiertes, weites Steigrohr eingetragen und 2 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel, entwickelt Salzsäuregas und befindet sich in

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1190 (1904).

gelindem Sieden. Man läßt über Nacht stehen und treibt dann das Dichlorbenzol mittels Wasserdampfes ab. Das Reaktionsgemisch haftet nach dem Erkalten in halbfester Form an den Gefäßwänden und die wässrige salzaure Lösung des Aluminiumchlorids läßt sich leicht davon abgießen. Man gibt nunmehr verdünnte Sodalösung in den Kolben, leitet wieder Wasserdampf durch, saugt nach einigen Stunden ab und wiederholt dieses Auskochen mit Sodalösung, bis nichts mehr aufgenommen wird, was nach drei- bis viermaligem Extrahieren der Fall ist. Es hinterbleibt nur eine ganz geringe Menge unlöslichen, wesentlich anorganischen Rückstandes. Die Sodalösungen geben, mit Salzsäure übersättigt, eine reichliche Ausscheidung einer flockigen, öfters ganz farblosen Substanz, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Durch Umkristallisieren aus wenig verdünntem Eisessig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, erhält man glänzende Nadeln, die bei 205 bis 207° schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform, leicht in heißem Eisessig, noch leichter in Alkohol und sehr leicht, schon in der Kälte, in Aceton. Das Na-Salz ist in überschüssiger starker Sodalösung unlöslich.

#### Überführung der Dichlorbenzoyldichlorbenzoësäure in das 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon.

Dichlorbenzoyldichlorbenzoësäure wurde in einem Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem ganz dünnen Brei vermischt und zunächst eine halbe Stunde lang auf 140° erhitzt. Da sich eine Probe der nunmehr klaren, dunkel gefärbten Flüssigkeit noch vollkommen löslich in überschüssiger Kalilauge erwiesen hatte, wurde noch einige Minuten lang auf 180° erhitzt. Die Lösung war nunmehr teilweise in Lauge unlöslich geworden und hatte nach dem Erkalten feine Nadeln eines in Schwefelsäure schwer löslichen Produktes ausgeschieden. Nach einem Stehen über Wasser und auf Zusatz weniger Tropfen des letzteren und Wiedererkalten wurde über Asbest abgesaugt, der Rückstand in verdünnte Lauge eingetragen und kurze Zeit digeriert, dann wurde wieder abgesaugt, an der Luft trocknen gelassen und aus wenig

Nitrobenzol umkristallisiert. So wurden glänzende, zitronengelbe, feine Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $342^\circ$  (unkorrigiert) lag.

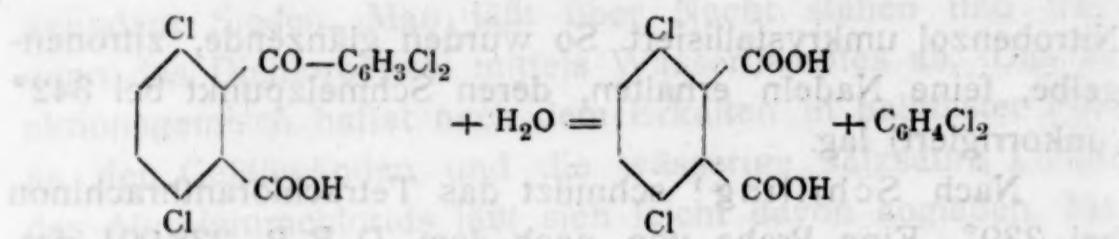
Nach Schilling<sup>1</sup> schmilzt das Tetrachloranthrachinon bei  $339^\circ$ . Eine Probe von nach dem D. R. P. 228.901 dargestellten Tetrachloranthrachinon schmolz bei 330 bis  $335^\circ$ . Ein Mischschmelzpunkt lag bei derselben Temperatur. Es wurden nunmehr 4 g Tetrachlorbenzoylbenzoësäure eine halbe Stunde in gleicher Weise mit Schwefelsäure auf  $180^\circ$  erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen und abgesaugt. Der Rückstand wurde wieder mit verdünnter Lauge digeriert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das alkalische Filtrat gab nach dem Ansäuern einen reichlichen Niederschlag unveränderter Benzoylbenzoësäure. Bei einem dritten Versuch wurde 2 Stunden lang auf 180 bis  $185^\circ$  erhitzt und in gleicher Weise aufgearbeitet.

---

Bei der Anthrachinonbildung aus Tetrachlorbenzoylbenzoësäure wurde auch bei Benutzung der reinsten Säure beim Erhitzen auf 180 bis  $200^\circ$  der Geruch von Dichlorbenzol konstatiert und im Halse des Kölbens und auf dem Thermometer geringe Mengen eines farblosen nadelförmigen Sublimats konstatiert, das bei  $180^\circ$  schmolz. Bei dem analogen Versuch mit Hexachlorbenzoylbenzoësäure wurde ebenso deutlich der charakteristische Geruch des Dichlorbenzols konstatiert und ein Sublimat erhalten, das feine farblose Nadeln bildete und bei 245 bis  $248^\circ$  schmolz. Der Schmelzpunkt dieses Sublimats blieb unverändert nach der Mischung mit bei  $250^\circ$  schmelzendem Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Da nun auch das bei der Kondensation der Tetrachlorbenzoylbenzoësäure erhaltene Sublimat annähernd den Schmelzpunkt ( $187^\circ$ ) des 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrids zeigte, ist anzunehmen, daß bei dieser Kondensation durch das in der Schwefelsäure enthaltene Wasser als Nebenreaktion eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

---

<sup>1</sup> Ber., 46, 1066 (1913).



erfolgt. Die entstandene chlorierte Phthalsäure wird unter Einwirkung der Hitze und Schwefelsäure wieder ins Anhydrid überführt, das zur Beobachtung kam.

## **Chlorid und Esterbildung der Tetrachlorbenzoylbenzoësäure.**

1 g der Säure wird mit ungefähr 5 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid so lang erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgedampft. Das dunkel gefärbte Chlorid wird nun mit Methylalkohol aufgekocht, wobei das Chlorid fast vollständig in Lösung geht. Dann versetzt man die Lösung mit überschüssiger Sodalösung und schüttelt mit Chloroform aus. Die beiden Schichten werden im Scheidetrichter getrennt, die Chloroformschicht auf dem elektrischen Bade von dem überschüssigen Chloroform befreit und auskühlen gelassen. Mit einem im Siederohr vorgefundenen Krystall wurde die Lösung geimpft und über Nacht stehen gelassen. Dabei krystallisierte der Ester in nahezu farblosen, feinen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 137 bis 145° zeigten.

Nach einmaligem Umkristallisieren erfolgte das Schmelzen bei 143 bis 146°, dann bei 145 bis 148°. Aus der Mutterlauge wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 121 bis 128° erhalten, die unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 131 bis 134°.

0.0744 g gaben bei der Methoxylbestimmung unter Zusatz von Phenol und etwas rauchender Jodwasserstoffsäure 0.046 g JAg.

Berechnet 8·2% CH<sub>3</sub>O, gefunden 8·3% CH<sub>3</sub>O.

Bei einem zweiten Versuch wurde, um der Gefahr einer Umlagerung zu begegnen, das Chlorid in Chloroform gelöst, was sehr leicht gelang, und die Chloroformlösung in Methylalkohol gegossen. Nach halbstündigem Stehen wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Der sirupös erhaltene Ester wurde in heißem Methylalkohol, worin er schwer löslich ist, auf-

genommen. Nach einem Stehen in der Kälte und energischem Reiben scheidet er sich krystallinisch aus. Schmelzpunkt des Rohproduktes 138 bis 140°, umkrystallisiert mit Tierkohle 143 bis 146°.

#### **Esterifikation der Tetrachlorbenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure und Methylalkohol.**

2 g der Säure wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler auf dem elektrischen Bad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit überschüssiger Soda versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, aus der Chloroformschichte das Chloroform verjagt und stehen gelassen. Der anfangs sirupöse Ester krystallisierte nach öfterem Verreiben mit Methylalkohol in gelblichweißen Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 101 bis 110° hatten, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem der Ester ziemlich schwer löslich ist, und unter Benutzung von Tierkohle ist der Schmelzpunkt bei 172°. Mischungsschmelzpunkt mit dem Ester aus dem Chlorid 123 bis 127°. Dieser Ester sowie der aus Chlorid dargestellte und ebenso die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure selbst lösen sich farblos in Schwefelsäure, so daß also hier das übliche Unterscheidungsmerkmal der Färbung des einen Esters mit der Säure in Schwefelsäure entfällt. Die beiden Ester unterscheiden sich aber durch den Schmelzpunkt und werden durch die Depression beim Mischungsschmelzpunkt mit Sicherheit als verschieden erwiesen. In schwach rauchender Schwefelsäure lösen sich die beiden Ester und die Säure mit gleicher blutroter Farbe.

#### **Überführung des Tetrachlorbenzoylbenzoësäurepseudomethylesters in den normalen.**

1 g des bei 145 bis 148° schmelzenden Pseudoesters wurde mit ungefähr 15 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge von Krystallen aus,

von denen eine Probe, auf Ton gepreßt, bei 158 bis 163° schmolz. Von den Krystallen wurde die Mutterlauge abgegossen und das Rohprodukt unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 164 bis 165°. Nochmals umkristallisiert aus viel Methylalkohol: Schmelzpunkt 171 bis 172°. Mit normalem Ester vom Schmelzpunkt 172° gemischt, Schmelzpunkt unverändert.

**Pentachlorbenzoylbenzoësäure  
aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Chlorbenzol.**

25 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurden mit 400 g Chlorbenzol im Ölbad auf 140° erhitzt. In kleinen Portionen wurden 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen, worauf völlige Lösung des Anhydrids erfolgte. Die Lösung wurde 3 Stunden im Sieden erhalten, etwas abkühlen gelassen, zirka 200 g Wasser dazugegeben und das Chlorbenzol mit Wasserdampf übergetrieben. Von der zurückbleibenden erstarrenden Masse wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit abgegossen, mit Wasser gewaschen, dann stark verdünnte Sodalösung zugegeben und wieder Wasserdampf eingeleitet. Die Lösung wurde wiederholt vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde in wenig Eisessig gelöst.

Aus der Eisessiglösung krystallisiert die Säure in weißen Flocken (theoretische Ausbeute; 32 g). Ihr Schmelzpunkt war bei 140 bis 142°, einmal umkristallisiert bei 162 bis 165°. Ein Teil der rohen Säure wurde mit Wasser ausgekocht, worauf der Schmelzpunkt bis auf 162 bis 165° stieg. Das Verfahren wurde wiederholt und nun schmolz die Säure unverändert bei 162 bis 165°. Nun wurde aus Eisessig umkristallisiert und der Schmelzpunkt war wiederum bei 165°. Auch nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol änderte er sich nicht mehr.

**Der Pseudoester**

wurde in bekannter Weise aus dem Chlorid dargestellt, doch konnte er nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

**Normaler Ester der Pentachlorbenzoylbenzoësäure  
(Methylester).**

2 g rohe Pentachlorbenzoylbenzoësäure wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 2 Stunden am elektrischen Bad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt und das Chloroform abdestilliert. Es schied sich eine weiße Substanz ab. Die wässrige Schicht wurde von einem unlöslichen Niederschlag abgesaugt, der sich als ein Gemisch anorganischer und organischer Substanz erwies. Der aus der Chloroformschicht gewonnene Ester wurde aus Eisessig in Form einer farblosen amorphen Masse erhalten.

**Pentachloranthrachinon aus Pentachlorbenzoylbenzoësäure.**

Pentachlorbenzoylbenzoësäure wurde in einem Kölbchen eine halbe Stunde mit Schwefelsäure auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Lauge gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt und der Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 190° gefunden. Nach abermaligem Umkristallisieren schmolz das Anthrachinon bei 192°.

**Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit  
Dichlorbenzol.**

25 g Anhydrid wurden mit 400 g Dichlorbenzol im Ölbad auf 220° erhitzt. Dabei ging das Anhydrid nicht vollständig in Lösung. Nunmehr wurden 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen, wobei rasches Lösen des Anhydrids erfolgte. Die Lösung wurde nun 5 Stunden im Sieden erhalten, dann abkühlen gelassen, zirka 200 g Wasser dazugegeben, die Masse auf dem Wasserbad wieder zum Schmelzen gebracht und das Dichlorbenzol im Wasserdampfstrom übergetrieben. Von der zurückbleibenden, bald erstarrenden Masse wurde die wässrige, salzsäurehaltige Schicht abgegossen, noch mehrmals mit Wasser abgespült, hierauf eine genügende Menge zehnprozentiger Sodalösung zugefügt und wieder Wasserdampf eingeleitet. Nach kurzer Zeit war

fast vollständige Lösung erfolgt. Nach dem Abfiltrieren eines gelblichweißen, pulverigen, fast vollkommen anorganischen Rückstandes wurde angesäuert. Der reichlich entstehende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde in Eisessig gelöst, der die Substanz namentlich in der Hitze reichlich aufnimmt. Die heiße Lösung wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, von einer dunklen Masse abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen, worauf ein Teil der entstandenen Säure als gelbes krystallinisches Pulver ausfiel. Schmelzpunkt des Rohproduktes zirka 238°, nach vorhergehendem Erweichen, aber ohne Zersetzen. Die essigsaure Lauge wurde zu weiterem Umkristallisieren anderer Anteile verwendet.

Die dunkle Lösung wurde energisch mit Tierkohle behandelt, heiß filtriert und das hellgelbe Filtrat mit so viel Wasser versetzt, daß eben eine schwache Trübung bestehen blieb. Diese wurde nun durch Sieden zum Verschwinden gebracht, einige Krystalle zum Impfen eingetragen und unter zeitweisem Kratzen mit dem Glasstab erkalten gelassen. Es scheidet sich ein gelbliches krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 231 bis 235° ab. Aus Äthylalkohol, worin die Säure leicht löslich ist, farbloses, krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 237 bis 238°. Nun aus Methylalkohol, worin sie schwerer löslich ist, umkristallisiert, schmolz sie bei 238 bis 239°; kleine, farblose, stark glänzende, harte Krystalle.

#### Hexachlorbenzoylbenzoësäurepseudoester.

Das Chlorid der Benzoylbenzoësäure wurde in bekannter Weise durch Kochen der Säure mit Thionylchlorid dargestellt. Es konnte leicht zum Krystallisieren gebracht werden. Wenn man nach der Lösung der Hexachlorbenzoylbenzoësäure das Thionylchlorid nicht vollkommen abdampft, so krystallisiert nach dem Erkalten das Chlorid in schönen farblosen Krystallen aus, die im Exsikkator auf Ton aufbewahrt wurden (über Schwefelsäure). Das Chlorid läßt sich aus Eisessig umkristallisieren; es zeigt vor dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 180 bis 182°, nachher 181 bis 184°. Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt worden war, daß der Ester in

Methylalkohol äußerst schwer löslich ist, wurde das Chlorid in Chloroform aufgenommen, in dem es sich sehr leicht löst, und Methylalkohol zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen hatte sich eine gelbliche, krümelige, amorphe Masse ausgeschieden, die mit Methylalkohol benetzt und mit Sodalösung verrieben wurde. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen wurde der Ester in siedendem Eisessig, worin er ziemlich schwer löslich ist, aufgenommen. Beim Stehen in der Kälte schieden sich gelbliche Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 177 bis 180° zeigten. Nochmals aus Eisessig umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 180 bis 182°.

### Darstellung des normalen Esters.

Die Hexachlorbenzoylbenzoësäure wurde in der beschriebenen Weise mit Methylalkohol und Schwefelsäure gekocht. Erst nach einigen Stunden trat klare Lösung ein. Nach sechsständigem Erhitzen wurde erkalten gelassen, wobei sich der Ester in Harztröpfchen ausschied. Er wurde in Chloroform aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und die nach dem Entfernen des Chloroform zurückbleibende, sirupöse Masse in Aceton aufgenommen. Aber weder aus diesen Lösungsmitteln noch aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin gelang es, den Ester fest zu erhalten. Dagegen erstarrt er beim Verreiben mit Methylalkohol zu einer festen, aber amorphen Masse. Löst man jetzt in Eisessig, der in der Hitze ziemlich leicht aufnimmt, so scheidet sich beim Erkalten fast die ganze Menge des Esters wieder in fester Form aus. Aber auch diese Abscheidung ist amorph.

### Hexachloranthrachinon.

Zirka 2 g der Hexachlorbenzoylbenzoësäure wurden mit konzentrierter Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Schon in der Hitze schieden sich feine Nadeln des äußerst schwer löslichen Kondensationsproduktes ab. Nach dem Erkalten wurde in viel Wasser gegossen, filtriert und gründlich mit verdünnter Lauge ausgewaschen. Das zurückbleibende kaliunlösliche Produkt bildete ganz schwach lachs-

farbene Nadeln, die sich zu einem Filz zusammenlegten. Die Substanz war leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chlorbenzol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder fast vollständig in kurzen gelblichen Nadelchen ausschied. Sie ließ sich leicht sublimieren, das Sublimat bildete ganz schwach zitronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen 298° unkorrigiert.

### Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitrobenzol.

20 g Anhydrid wurden mit zirka 300  $\text{cm}^3$  Nitrobenzol gemischt und nach und nach 40 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dreistündigem Sieden wurde erkalten gelassen, Salzsäure zugefügt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf übergetrieben und der Rückstand nach dem Abgießen der salszauren Lösung wiederholt mit Soda ausgekocht. Die dunkle Sodalösung ließ nach dem Ansäuern einen amorphen flockigen Niederschlag ausfallen, der abgesaugt und in Eisessig gelöst wurde. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser konnte die Hauptmenge der Verunreinigungen entfernt werden. Die nunmehr violettrote Lösung ergab nach weiterem Wasserzusatz einen blaugrauen Niederschlag, der wieder in Eisessig gelöst wurde und dessen Lösung nach Tierkohlezusatz, Aufkochen und Filtrieren durch Abdestillieren der Hauptmenge Eisessigs konzentriert wurde. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 242 bis 245° im geschlossenen Röhrchen zeigten. Mit ungefähr der gleichen Menge Tetrachlorphthalsäure gemischt, schmolz das Gemisch bei 215 bis 225°, ein Gemisch mit Tetrachlorbenzoylbenzoësäure schmolz bei 205°.

Eine Mikrobestimmung des Stickstoffs, ausgeführt mit 5.614 mg, ergab bei 14° und 733 mm Barometer 0.175  $\text{cm}^3$  N, gefunden 3.58% N, berechnet 3.43% N für eine Nitrobenzoyltetrachlorbenzoësäure. Beim Versuch, die Säure in das entsprechende Anthrachinon überzuführen, stieß man auf Schwierigkeiten. Selbst bei längerem Erhitzen mit Monohydrat auf 260°, wobei sich die Schwefelsäure schön violett

färbte, lieferte es kein alkaliunlösliches Produkt. Wurde nun höher, bis zum Sieden erhitzt (300 bis 320°), so verschwand nach und nach die violette Farbe und machte einem hellen Rotgelb Platz. Gleichzeitig setzten sich über der Schwefelsäure lange farblose Krystallnadeln ab. Nach einstündigem Sieden wurde wieder auf Kaliunlöslichkeit geprüft, aber mit negativem Erfolg. Nach Eingießen in Wasser schied sich eine schwach rötliche Masse ab, die anscheinend im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial war. Gleichzeitig wurde eine kleine Menge der in Wasser schwer löslichen, farblosen Krystallnadeln erhalten.

### **Chlorid der Nitrobenzoyltetrachlorbenzoësäure.**

Das in üblicher Weise dargestellte Chlorid schied sich nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids in schönen, farblosen Krystallen ab, die größtenteils unzersetzt destillierbar waren und sich nicht durch Erhitzen in das entsprechende Anthrachinon überführen ließen. Mit Methylalkohol und Chloroform digeriert, wurde das Produkt über Nacht stehen gelassen, dann durch Schütteln mit Sodalösung die Chloroformlösung des Esters gereinigt, das Chloroform verdunstet und der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle in viel Methylalkohol gelöst. Der Ester blieb amorph.

### **Backversuch.**

5 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurden mit 10 g Aluminiumchlorid zusammen verrieben und zirka 5 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol hinzugefügt. Dann wurde langsam auf 100° erhitzt und die Erhitzung dann soweit gesteigert, bis auf einmal eine heftige Reaktion eintrat, bei der die Masse teilweise verkohlte. Beim Aufarbeiten in der geschilderten Weise wurde eine kleine Menge alkalilöslicher Substanz erhalten, die durch Auskochen mit viel Wasser von unveränderter Tetrachlorphthalsäure getrennt werden konnte. Die Substanz wurde mit Tierkohle in Eisessiglösung gereinigt. Es wurde nur eine sehr kleine Ausbeute an Kondensationsprodukt erhalten.

### Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Nitro-2, 4-Dichlorbenzol.

Bei dem Versuch, diese Stoffe zu kondensieren, konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial nur alkaliunlösliches Harz erhalten werden.

### Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit *o*-Chlornitrobenzol.

50 g Chlornitrobenzol wurden mit 10 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 20 g Aluminiumchlorid im Salpeterbad erhitzt. Es trat reichliche Salzsäureentwicklung ein und die dünnflüssige Masse zeigte einige Zeitlang ruhiges Sieden, bis sie plötzlich zu einer festen Masse erstarrte. Nach dem Abkühlen wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und das überschüssige Chlornitrobenzol mit Wasserdampf verjagt. Der Rückstand wurde nach dem Abgießen der wässrig salzauren Lösung mit Sodalösung wiederholt ausgekocht, filtriert und aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern ein Gemisch des Kondensationsproduktes und unveränderte Tetrachlorphthalsäure erhalten. Durch Auskochen mit Wasser konnte letztere entfernt werden. Der Rückstand wurde in siedendem Eisessig gelöst, mit Tierkohle behandelt und konzentriert. Es krystallisierte eine noch dunkel gefärbte Masse aus, die auf Ton gepreßt wurde. Dann wurde die Reinigung in gleicher Weise nochmals durchgeführt, doch zeigte es sich, daß das Produkt fast vollständig anorganischer Zusammensetzung war.

### Über Bromphthalsäuren und Derivate.

50 g Phthalsäure wurden mit  $175 \text{ cm}^3$  50 prozentiger Anhydridschwefelsäure in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Ölbad auf  $60^\circ$  erhitzt und tropfenweise 200 g Brom zugesetzt. Nach Eintragen des Broms wurde bis  $200^\circ$  erhitzt, nach dem Aufhören der Reaktion erkalten gelassen und mit Wasser verdünnt. Die Tetrabromphthalsäure fiel in schönen hellgelben Krystallen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt war scharf

bei 268°. Die Säure wurde destilliert und so 111 g Anhydrid erhalten.

### Tetrabrombenzoylbenzoësäure.

25 g Tetrabromphthalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 270°) wurden mit 400 g Benzol auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich 50 g Aluminiumchlorid zugefügt. Es trat ziemlich bald Lösung des Anhydrids ein. Nachdem 5 Stunden bis zum Aufhören der Reaktion gekocht worden war, ließ man erkalten. Das überschüssige Benzol wurde nach Versetzen mit Wasser mit Wasserdampf übergetrieben. Dann wurde von der im Kolben erstarrten Masse die Lösung abgegossen, mit Wasser gewaschen und mit sehr verdünnter Sodalösung dreimal ausgekocht, bis fast völlige Lösung eintrat. Die vereinigten Auskochungen wurden angesäuert. Die Tetrabrombenzoylbenzoësäure fiel farblos aus (40 g Ausbeute). Nach dem Absaugen und Auskochen mit Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 227 bis 232° gefunden. Abermals mit Wasser gekocht, schmolz die Säure bei 229 bis 232°. Nun wurde aus wenig Eisessig umkristallisiert und der Schmelzpunkt bei 230 bis 232° gefunden.

### *n*-Tetrabrombenzoylbenzoësäuremethylester.

3 g Säure wurden mit ungefähr 15 cm<sup>3</sup> Methylalkohol<sup>1</sup> mehrere Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Soda neutralisiert, wobei der Ester ausfiel. Er wurde aus Methylalkohol, in dem er sehr schwer löslich war, umkristallisiert und schmolz bei 108 bis 111°. Der Ester krystallisierte in schönen, weißen, glänzenden Plättchen.

Wie schon Kircher gefunden hat, lässt sich Benzoyltetrachlorbenzoësäure durch 5 Minuten währendes Erhitzen auf 200° mit rauchender Schwefelsäure in 1, 2, 3, 4-Tetrachloranthrachinon verwandeln. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 180° erhitzt, und ebenso werden reichliche Mengen des Anthrachinons erhalten, wenn man die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure bei 200° längere Zeit (1 Stunde)

andauern läßt. Wird dagegen Benzoyltetrabrombenzoësäure länger als einige Minuten mit Schwefelsäure (konzentriert oder rauchend) auf die zur Anthrachinonbildung notwendige Temperatur erhitzt, so erhält man ein in Wasser vollkommen lösliches Produkt. Durch Aussalzen mit Salzsäure oder Chlorkalium erhält man eine amorphe Ausscheidung vom Aussehen des Eisenhydroxyds, die sich verküpen läßt und offenbar eine Bromanthrachinonsulfosäure ist. Daß daneben auch teilweise Ersatz von Brom durch OH-Gruppen erfolgt sein muß, geht daraus hervor, daß die Substanz in Lauge mit schwach blauvioletter Farbe in Lösung geht. Während also das 1, 2, 3, 4-Tetrachloranthrachinon gegen Schwefelsäure sehr resistent ist, wird bemerkenswerterweise das entsprechende Bromprodukt sehr viel leichter angegriffen.

### Tetrabromanthrachinon.

Benzoyltetrabrombenzoësäure wurde, wie oben erwähnt, durch ganz kurzes Erhitzen mit 13%  $\text{SO}_3$  enthaltender, rauchender Schwefelsäure auf 200° in das Anthrachinon verwandelt. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Eisessig umkristallisiert und dann zu seiner völligen Reinigung im Soxhletapparat mit Ligroin extrahiert. Nach längerer Zeit kristallisierte das Tetrabromanthrachinon aus dem erkalteten Ligroin in feinen, orangeroten, zentimeterlangen Nadeln aus, die bei 200 bis 202° schmolzen (im geschlossenen Röhrchen).

### Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Brombenzol.

25 g Anhydrid wurden in bekannter Weise mit Aluminiumchlorid und 250 g Brombenzol kondensiert. Das mit Wasserdampf nach dem Waschen mit Wasser behandelte Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit Sodalösung ausgekocht, die Auskochungen gefällt. Die Säure, die schön weiß ausfiel, wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz hierauf bei 228 bis 230°. Nach nochmaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt bei 228 bis 230° unverändert.

***n*-Pentabrombenzoylbenzoësäuremethylester.**

Er wurde in bekannter Weise dargestellt und krystallisierte zwar weiß aus, doch war der Schmelzpunkt des rohen Esters bei einer Temperatur von über  $100^{\circ}$  vollständig unscharf; aus Methylalkohol konnte er nicht fest erhalten werden.

**Pseudoester.**

Ebenso wie den normalen Ester erhielt ich auch leicht den Pseudoester; er schmolz bei  $178$  bis  $183^{\circ}$ , doch resultierte auch nach dem Umscheiden eine amorphe Masse.

**Pentabromanthrachinon.**

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $140^{\circ}$  fand die Ringschließung statt und es resultierte das Anthrachinon, das roh bei  $230$  bis  $240^{\circ}$  schmolz (sehr kleine Ausbeute).

**Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dibrombenzol.**

25 g Anhydrid wurden mit 100 g Dibrombenzol und 50 g Aluminiumchlorid im Ölbad auf 120 bis  $140^{\circ}$  erhitzt. Nach den bekannten Operationen resultierte schön weiße Hexabrombenzoylbenzoësäure. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz sie bei  $215$  bis  $217^{\circ}$ , nach nochmaligem Umkrystallisieren bei  $218$  bis  $219^{\circ}$  und änderte den Schmelzpunkt, abermals umkrystallisiert, nicht mehr.

**Hexabromanthrachinon.**

Hexabrombenzoylbenzoësäure wurde mit Schwefelsäure auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, abfiltriert, mit Wasser gekocht, wieder filtriert, mit Lauge gekocht, der Rückstand abfiltriert. Es waren von diesem nur so geringe Mengen, daß es gerade für einen Schmelzpunkt reichte, der bei  $280$  bis  $285^{\circ}$  lag.

### Kondensation von Tetrabromphthalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol.

15 g Anhydrid wurden mit 200 g Dichlorbenzol und 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid in bekannter Weise kondensiert. Die Säure, einige Male mit Wasser gekocht, dann mit ganz verdünnter Sodalösung kalt digeriert, schmolz, aus Eisessig umkristallisiert, bei 226 bis 231°, ein zweites Mal umkristallisiert, bei 230 bis 231°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurde aus einem Gemisch von Ameisensäure und wenig Eisessig umkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 235 bis 238° stieg. Aus demselben Lösungsmittel nochmals umkristallisiert, schmolz die Säure bei 236 bis 240°, nach nochmaligem Umkristallisieren bei 239 bis 241°. Wiederholtes Umkristallisieren brachte den Schmelzpunkt auf 240 bis 245°, wo er auch nach abermaligem Umkristallisieren blieb.

### Kondensation von Tetrajodphthalsäure mit Benzol.

20 g Anhydrid wurden mit 200 g Benzol und 20 g Aluminiumchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols mit Wasserdampf und Abgießen der salzauren Lösung wurde das graugelbe kristallinische Produkt wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und dadurch völlig in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich das entstandene Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen aus. Ein Teil der heißen Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt, der entstandene gelbliche Niederschlag abgesaugt, auf Ton gepreßt und mit Chloroform ausgekocht. Ein Teil ging in Lösung; die nach dem Erkalten ausgeschiedenen mikroskopisch kleinen, gelben Krystallchen schmolzen scharf bei 230 bis 231°.

### Versuche zur Darstellung von Tetrajodanthrachinon.

Erhitzt man Tetrajodbenzoylbenzoësäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180°, so ist lebhafte Abscheidung von Jod zu bemerken. Da bei niedrigerer Temperatur kein Ringschluß zu erzielen ist, wurde versucht, das Anthrachinon

durch Erhitzen der Säure mit der zirka dreifachen Menge Phosphorpentoxyd auf 200 bis 220° zu gewinnen. Aber auch so konnte kein reines Reaktionsprodukt erhalten werden.

### Analysen.<sup>1</sup>

#### Tetrachlorbenzoylbenzoësäure.

Einwage: 3·792 mg.	Gefunden: 5·943 mg Ag Cl.....	38·8% Cl.
	Berechnet .....	38·9% Cl.

#### Tetrachloranthrachinon.

Einwage: 2·736 mg.	Gefunden: 4·634 mg Ag Cl.....	41·9% Cl.
	Berechnet .....	41·02% Cl.

#### Pentachlorbenzoylbenzoësäure.

Einwage: 5·512 mg.	Gefunden: 10·065 mg Ag Cl.....	44·49% Cl.
	Berechnet .....	44·5% Cl.

#### Pentachloranthrachinon.

Einwage: 3·350 mg.	Gefunden: 6·209 mg Ag Cl.....	45·97% Cl.
	Berechnet .....	46·62% Cl.

#### Hexachlorbenzoylbenzoësäure.

Einwage: 3·740 mg.	Gefunden: 7·585 mg Ag Cl.....	50·16% Cl.
	Berechnet .....	49·95% Cl.

#### Hexachloranthrachinon.

Einwage: 2·849 mg.	Gefunden: 5·920 mg Ag Cl.....	51·4% Cl.
	Berechnet .....	51·3% Cl.

#### Tetrabrombenzoylbenzoësäure.

Einwage: 6·076 mg.	Gefunden: 8·256 mg Ag Br.....	58·2% Br.
	Berechnet .....	58·8% Br.

#### Pentabrombenzoylbenzoësäure.

Einwage: 1·153 mg.	Gefunden: 1·734 mg Ag Br.....	64·0% Br.
	Berechnet .....	64·28% Br.

<sup>1</sup> Mikroanalysen nach Pregl.

**Hexabrombenzoylbenzoësäure.**

Einwage: 3·583 mg. Gefunden: 5·873 mg Ag Br. .... 69·7% Br.  
Berechnet ..... 69·4% Br.

**Tetrabrombenzoyldichlorbenzoësäure.**

Einwage: 1·496 mg. Gefunden: 2·708 mg Ag Br + Ag Cl.  
Berechnet: 2·637 mg Ag Br + Ag Cl.

**Tetrabromanthrachinon.**

Einwage: 3·817 mg. Gefunden: 4·925 mg Ag Br. .... 55% Br.  
Berechnet ..... 61% Br.

# Einige Chlorierungsversuche mit Antimonpentachlorid

(Vorläufige Mitteilung)

Von

Karl Steiner

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> wurde die Beobachtung niedergelegt, daß zyklische Ketone, der Einwirkung von Antimonpentachlorid unterworfen, je nach ihrer Beständigkeit gegen dieses Reagens teils perchloriert werden, teils unter Bildung perchlorierter Säuren aufgespalten werden.

Es war nun naheliegend, den Verlauf dieser Reaktion auch bei einfachen Ketonen zu studieren. Hierbei zeigte sich, daß dieser im allgemeinen in analoger Weise erfolgte, doch war meistens die Menge der gebildeten Säure und auch des eigentlichen Perchlorproduktes recht gering, dafür traten reichliche Mengen Perchlorbenzol auf, eventuell auch aliphatische Perchlorprodukte. Vorläufig wurde die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Benzophenon, Benzil und 1,2-Naphthochinon untersucht.

Es wurde in der früheren Arbeit bereits erwähnt, daß die unter den Chlorierungsprodukten zyklischer Ketone vorgefundene Menge Perchlorbenzol viel größer war, als man

<sup>1</sup> A. Eckert und Karl Steiner, Monatshefte für Chemie, 36, 269 (1915).

eigentlich hätte erwarten sollen. Daher wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die gebildeten Säuren bei weiterer Einwirkung von Antimonpentachlorid unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Hexachlorbenzol übergehen. Versuche, die mit Benzoesäure, Benzoylchlorid, Phtalsäure und Benzoylbenzoësäure angestellt wurden, bestätigten diese Erwartungen.

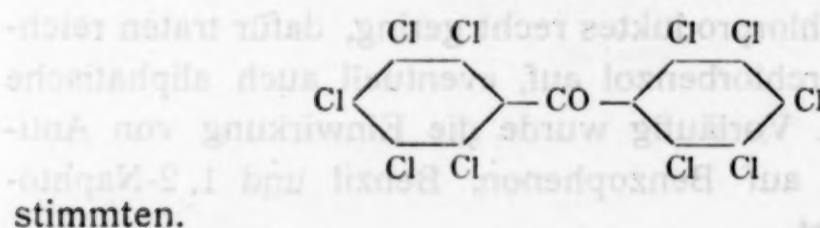
Es wurde schließlich auch das Verhalten des Antimonpentachlorids bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels untersucht. Als solches erwies sich wegen seines verhältnismäßig hohen Siedepunktes und wegen seiner großen Beständigkeit gegen Antimonpentachlorid das Tetrachloräthan am geeignetsten.

### Einwirkung auf Ketone.

#### Benzophenon.

Dieses gibt mit Antimonpentachlorid eine rot gefärbte Lösung. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in bekannter Weise. Die Menge der entstandenen Säure war gering. Der in Soda unlösliche Anteil bestand zum größten Teil aus Hexachlorbenzol, welches durch Sublimation im Vakuum entfernt wurde. Der geringe Sublimationsrückstand wurde aus Eisessig oder Chlorbenzol umkristallisiert. Die Analyse ergab Werte, die auf

#### Perchlorbenzophenon

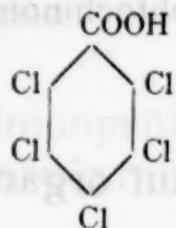


4.614 mg: 0.18 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 4.96 mg  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{13}\text{OCl}_{10}$ : ber. C 29.63, gef. C 29.35.

Farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 318°.

Die erhaltene Säure wurde aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Die Analysenwerte stimmten auf

**Perchlorbenzoësäure**I. 4.214 mg: 0.25 mg H<sub>2</sub>O, 4.38 mg CO<sub>2</sub>.II. 3.696 mg: 0.21 mg H<sub>2</sub>O, 3.84 mg CO<sub>2</sub>.

III. 5.676 mg: 13.902 mg AgCl.

 $\text{C}_7\text{HO}_2\text{Cl}_5$ : Ber. C 28.54, H 0.34, Cl 60.25.

Gef. I. C 28.36, H 0.66,

II. C 28.34, H 0.63,

III. — — Cl 60.56.

Die Säure hatte den Schmelzpunkt 201° und erwies sich im übrigen identisch mit der in der vorigen Arbeit aus Xanthon<sup>1</sup> erhaltenen.

**Benzil.**

Es gibt mit Antimonpentachlorid eine blaue Lösung, die später in Rot übergeht.

Unter den Reaktionsprodukten fand sich eine geringe Menge einer Säure, vermutlich ebenfalls Perchlorbenzoësäure. Die Hauptmenge des sodaunlöslichen Anteils bestand aus Perchlorbenzol; andere Produkte konnten nicht isoliert werden.

**1, 2-Naphtochinon.**

Die Lösung in Antimonpentachlorid ist braun gefärbt. Die Menge des Reaktionsproduktes ist gering; vermutlich entweichen beim Erhitzen aliphatische Perchlorprodukte. Ein Teil des Rückstandes löst sich in Soda. Die entstandene Säure ist Tetrachlorphthalsäure, die durch Überführung in ihr Anhydrid, Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt als solche nachgewiesen wurde.

Die geringe Menge des sodaunlöslichen Anteils bestand zum größten Teil aus einer intensiv gelb gefärbten Substanz, die aus Eisessig umkristallisiert wurde und im übrigen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 36, 187 (1915).

dieselben Eigenschaften aufwies wie das bereits von Laurent<sup>1</sup> beschriebene Perchlornaphtochinon, demnach mit diesem identisch sein dürfte.

### Einwirkung auf organische Säuren.

Die Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid Kohlensäureabspaltung eintritt. Dies ist der Fall, doch verhalten sich verschiedene Säuren verschieden. Benzoesäure z. B. setzt der Chlorierung großen Widerstand entgegen, Benzoylbenzoesäure dagegen wird leicht perchloriert.

#### Benzoesäure.

Die Einwirkung von Antimonpentachlorid hat bereits Lössner<sup>2</sup> untersucht. Er fand unter den Reaktionsprodukten niedrig chlorierte Benzoesäuren auf, die er nicht vollständig trennen konnte. Diese Beobachtung konnte bestätigt werden, doch werden außerdem noch reichliche Mengen Perchlorbenzol gebildet.

Auch Benzoylchlorid liefert bei gleicher Behandlung ein Gemenge chlorierter Benzoesäuren und Perchlorbenzol, doch konnte Pentachlorbenzoesäure nicht isoliert werden.

#### Phtalsäure.

Diese liefert bei der Chlorierung ebenfalls nur chlorierte Benzoesäuren und Hexachlorbenzol, doch merkwürdigerweise keine nachweisbaren Mengen von Tetrachlorphtalsäure.

#### Benzoylbenzoesäure.

Sie liefert bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid hauptsächlich Perchlorbenzoylbenzoesäure und das bei 380° schmelzende 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 - Heptachloranthrachinon sowie geringere Mengen von Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol, also eigentlich dieselben Reaktionsprodukte wie das

<sup>1</sup> Gmelin, 7, 66.

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie (2), 13, 427 (1876).

Anthrachinon. Die Aufarbeitung erfolgte in der beim Anthrachinon angegebenen Weise.

### Chlorierung mit Antimonpentachlorid bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

Die energische Einwirkung des Antimonpentachlorids lässt sich bedeutend abschwächen, wenn man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels arbeitet. Als solches ist am besten das Tetrachloräthan zu empfehlen, da es selbst bei längerer Einwirkung von Antimonpentachlorid nur zu geringem Teile in Perchloräthan übergeht.

So liefert z. B. das Anthrachinon, wenn es mit der zehnfachen Menge Antimonpentachlorid, verdünnt mit der gleichen Menge Tetrachloräthan, 8 bis 10 Stunden in der Hitze behandelt wird, in der Hauptmenge 1, 4, 5, 8-Tetrachloranthrachinon, welches durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert wurde.



# Über die Überführungszahl des Ferroions in Ferrochloridlösungen

Von

A. Stepnitzka-Marinković

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Zu den zweiwertigen Metallen, über deren Überführungszahl noch wenig bekannt ist, gehört vor allem das Eisen in der Ferrostufe. Szalagyi hat das Ferrosulfat untersucht.<sup>1</sup> Weil aber im allgemeinen die Chloride hinsichtlich der Überführungszahlen besser erforscht sind, also mehr Vergleichsmöglichkeiten vorliegen, schien es zweckmäßig, die Überführungszahlen des Ferrochlorids zu bestimmen. Die zu diesem Zwecke hergestellten Ferrochloridlösungen hatten verschiedene Konzentrationen, jedoch waren sie jedesmal so beschaffen, daß Salzsäure im Überschuß vorhanden war, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen:

Erstens, weil sich das neutrale Ferrochlorid in wässriger Lösung rasch oxydiert und dadurch trübt und zweitens, weil die saure Reaktion der Ferrochloridlösung auf hydrolytische Spaltung der Lösung des reinen Ferrochlorids hindeutet und man daher eine Teilnahme der entstandenen freien Salzsäure

<sup>1</sup> Dissertation, Budapest, 1908. Die Abhandlung selbst war mir trotz vieler Bemühungen nicht zugänglich. Der Zahlenwert Szalagyi's findet sich in den Tables annuelles de Constantes et Données numeriques. Vol. I (1910), p. 479.

an der Stromleitung annehmen muß. Beide Umstände werden unschädlich gemacht, wenn man die Überführungszahl des Ferroions von vornherein in Gegenwart eines bekannten Überschusses von Salzsäure bestimmt. Ähnliche Fälle, d. h. Bestimmung der Überführungszahlen des Na in NaCl, des Ba in BaCl<sub>2</sub> jeweils in Gegenwart von verschiedenen Mengen von HCl hat Hopfgartner<sup>1</sup> untersucht. Es werden dabei sowohl die H-Ionen wie auch die anderen Kationen übergeführt. Die Ausführung der Versuche geschah ganz ähnlich wie in der Arbeit von Hopfgartner.

Bezeichnet man die Zahl der im Voltameter (Coulometer) ausgeschiedenen Äquivalente mit  $A$ , die Anzahl der vom Strom während des Versuches zur Kathode geführten Äquivalente des ersten Kations H<sup>+</sup> mit  $M_1$ , die des zweiten Kations Fe mit  $M_2$ , ferner die Überführungszahl des Wasserstoffes in einer reinen HCl-Lösung von derselben Konzentration, wie sie in der Mischung enthalten ist, mit  $1-n_1$ , und die Überführungszahl des zweiten Kations in einer reinen Lösung seines Chlorids von gleicher Konzentration mit  $1-n_2$ , so läßt sich  $A$  darstellen<sup>2</sup> als die Summe von zwei Größen  $A_1$  und  $A_2$ .

$$A = A_1 + A_2, \quad (1)$$

die die Eigenschaft haben, daß

$$\frac{M_1}{A_1} = 1-n_1, \quad (2a)$$

$$\frac{M_2}{A_2} = 1-n_2, \quad (2b)$$

ist. In Worten: In einer wässerigen Lösung, die zwei Chloride zugleich enthält, bewahrt jedes die Überführungszahl, die es für sich allein in Wasser zu gleicher Konzentration gelöst besäße. Nun ist die Überführungszahl  $1-n_1$  des H in Salzsäure für verschiedene Konzentrationen ziemlich gut bekannt.

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 25 (1898), p. 119, und Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 445.

<sup>2</sup> Vgl. Zeitschr. für Elektrochemie, 4, 449.

Die besten Daten sind in den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Bernstein-Roth, 4. Aufl., p. 1122, zusammengestellt. Für Zwischenwerte der Konzentration wurden die zugehörigen Überführungszahlen durch ein graphisches Interpolationsverfahren ermittelt. Zu diesem Zweck wurden die Logarithmen der Konzentrationen (bei einem Konzentrationsintervall die der Mittelwerte) als Abszissen, die Überführungszahlen für Zimmertemperatur als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen. Als Kurve schien sich mit hinreichender Genauigkeit im berücksichtigten Konzentrationsintervall eine Gerade zu ergeben (vgl. Fig. 1).

$M_1$  und  $M_2$  ergaben sich durch die Analyse der Anodenflüssigkeit vor und nach dem Versuche,  $A$  wird im Voltameter

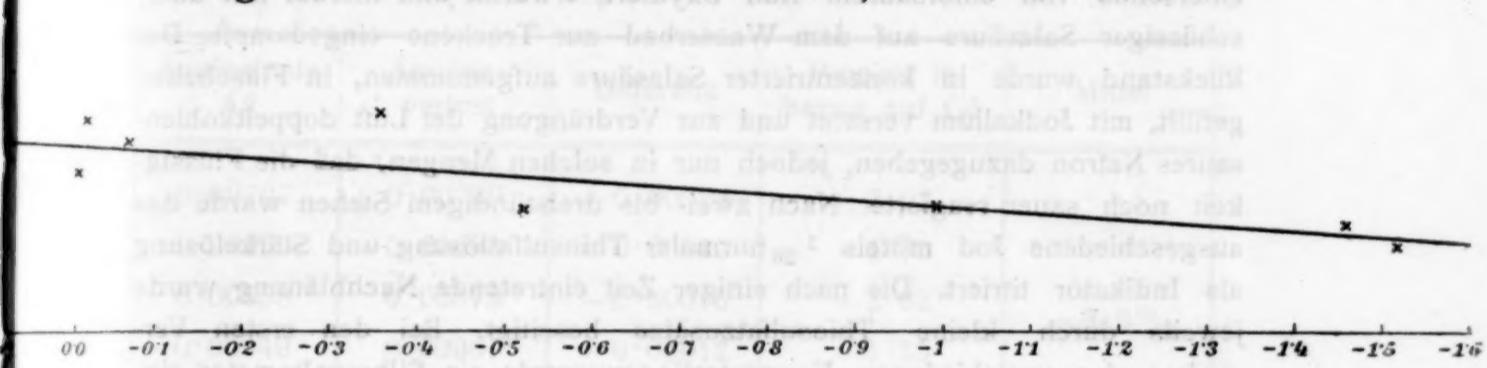


Fig. 1.

(Coulometer) bestimmt. Man kann also aus  $2a A_1$  berechnen. Dann ist  $A_2 = A - A_1$  und damit ist  $1 - n_2$  die Überführungszahl des anderen Kations, in unserem Fall des Eisens nach  $2b$  bestimmt.

Es ist also analytisch die Menge des weggeföhrten Wasserstoffes und Eisens zu ermitteln, verhältnismäßig kleine Zahlenwerte, die als Differenzen je zweier ziemlich großer Zahlen, der Konzentration der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch gefunden werden, ein für die erreichbare Genauigkeit nicht gerade günstiger Umstand.

Ist also schon die Genauigkeit der meisten in einfachen Lösungen bestimmten Überführungszahlen nicht sehr groß, so wird man an die in derartigen Gemischen erzielbare noch weniger hohe Anforderungen stellen dürfen. Es wurde erstrebt, durch eine größere Zahl von Versuchen wenigstens gesicherte Mittelwerte zu erhalten.

Zur Ausführung der Versuche wurde der Apparat, wie ihn Hopfgartner<sup>1</sup> beschrieb, benutzt. Eine Änderung erfuhr er nur insofern, als statt des Anodengefäßes ein *U*-Rohr von zirka 60 cm<sup>3</sup> Rauminhalt benutzt wurde, in dessen kürzeren Schenkel die Anode mittels eines Korkes eingepaßt wurde. Als Anode wurde amalgamiertes Cadmium verwendet.

Die Bestimmung des Chlors geschah nach der Volhard'schen Methode in salpetersaurer Lösung mit  $1/20$  normalen Silbernitrat- und Rhodanammonlösungen. Die Eisenbestimmung geschah auf jodometrischem Wege, da beim Einfüllen und Herausnehmen der Lösungen geringe Oxydation wohl nicht zu vermeiden war und daher die Titration mit KMnO<sub>4</sub> nicht genau genug erschien, auch der Gehalt der Lösungen an Chlorion Komplikationen bedingt hätte. In den zu bestimmenden Lösungen wurde das Fe durch einen geringen Überschuß von chlorsaurem Kali oxydiert, erwärmt und hierauf mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen, in Fläschchen gefüllt, mit Jodkalium versetzt und zur Verdrängung der Luft doppelkohlen-saures Natron dazugegeben, jedoch nur in solchen Mengen, daß die Flüssigkeit noch sauer reagierte. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Jod mittels  $1/20$  normaler Thiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator titriert. Die nach einiger Zeit eintretende Nachbläuung wurde jeweils durch kleine Thiosulfatzsätze beseitigt. Bei den ersten Versuchen der verschiedenen Konzentrationen wurde ein Silbervoltameter eingeschaltet, um durch das ausgeschiedene Silber die an der Anode entladenen Äquivalente zu berechnen. Es wurde nun gefunden, daß das tatsächlich anodisch in Lösung gegangene Cd zwar nicht gleich war der aus den Angaben des Silbervoltameters berechneten Menge, daß aber doch ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden bestand, so daß man später ohne Silbervoltameter arbeiten und die Zahl der entladenen Äquivalente direkt aus dem Gewichtsverlust der Anode berechnen konnte. Die Beziehung zwischen Silbermenge und gelöstem Cadmium ist in den Tabellen 1, 2, 3 für die verschiedenen Konzentrationen niedergelegt. Es ergibt sich daraus, daß bei der höchsten untersuchten Konzentration im Durchschnitt 2% vom Anodenverlust abzuziehen sind, um die Äquivalentzahl des Voltameters zu erhalten, bei der mittleren 3.6% und bei der niedrigsten abgerundet 1%. Um aber eine annähernde Kontrolle über den Fortschritt des Versuches zu haben, wurde statt des Silbervoltameters ein Knallgasvoltameter eingeschaltet, seine Angaben aber nicht zur endgültigen Berechnung der Versuche benutzt.

<sup>1</sup> L. c.

Tabelle 1.

Äquivalente Ag	Anoden-verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0.01242	0.01288	-0.00046	-3.6	
0.01191	0.01219	-0.00028	-2.3	
0.01204	0.01217	-0.00013	-1.1	
0.01110	0.01132	-0.00022	-2.0	
0.01215	0.01233	-0.00018	-1.5	
0.01191	0.01215	-0.00024	-2.0	

Tabelle 2.

Äquivalente Ag	Anoden-verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0.00707	0.00730	-0.00023	-3.02	
0.00656	0.00696	-0.00040	-5.75	
0.00558	0.00573	-0.00015	-2.62	
0.00949	0.00961	-0.00012	-1.25	
0.00988	0.01009	-0.00021	-2.08	
0.00648	0.00696	-0.00048	-6.90	

Tabelle 3.

Äquivalente Ag	Anoden-verlust	Differenz	Prozent in bezug auf Cd	Mittel
0.00451	0.00448	+0.00003	+0.67	
0.00602	0.00601	+0.00001	+0.17	
0.00451	0.00472	-0.00021	-4.45	
0.00573	0.00594	-0.00021	-3.54	
0.00436	0.00418	+0.00018	+4.31	
0.00630	0.00648	-0.00018	-2.78	
0.00708	0.00708	0	0	
0.00652	0.00669	-0.00017	-2.54	
0.00823	0.00804	+0.00019	+2.36	
0.00602	0.00618	-0.00016	-2.59	

Die möglichen Analysenfehler sind von ausschlaggebendem Einfluß auf die Überführungszahl. Eine zufällige Änderung des gefundenen Eisengehaltes z. B. der Anodenflüssigkeit um ein Tausendstel bewirkt schon eine Verschiebung des Wertes der Überführungszahl um rund  $0\cdot7\%$ . Ähnlich, wenn auch etwas weniger stark, wirkt eine Veränderung des Wertes für das Chlor in der Anodenflüssigkeit. Fallen zufällig alle diese möglichen analytischen Fehler in die gleiche Richtung, so können ziemlich voneinander abweichende Werte der Überführungszahlen herauskommen. Nun ist die Eisenbestimmung wegen der Nachbläbung von vornherein mit einer etwas größeren Unsicherheit behaftet als die Chlorbestimmung. Abweichungen des Mittelwertes mehrerer zusammengehöriger Analysen von den Einzelwerten um 1·5, in einigen Fällen auch  $1/2000$  waren nicht immer zu vermeiden.

Demgegenüber gehen Unsicherheiten in der Bestimmung der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge am Coulometer nicht in vergrößertem Betrag in die Überführungszahl ein, so daß das nach einigen Versuchen mit dem Silbervoltameter angewendete Verfahren, das elektrochemische Äquivalent aus dem Gewichtsverlust der Anode zu bestimmen, keine größere Unsicherheit in das Resultat bringt, als schon aus analytischen Gründen daran haf tet.

Für jede der drei untersuchten Konzentrationen des Ferrosalzes wurden zwölf Versuche ausgeführt, um den daraus gewonnenen Mittelwert nach Möglichkeit zu sichern. (Siehe die Tabellen 4, 5 und 6.)

Für das Ferroion in der Lösung der mittleren Konzentration von  $0\cdot988$  Äquivalenten in  $1000\text{ g}$  wurde die Zahl  $0\cdot300 \pm 0\cdot003$ , für das in der Lösung von der mittleren Konzentration  $0\cdot494$  die Zahl  $0\cdot326 \pm 0\cdot005$  und endlich für das in der Lösung von der mittleren Konzentration  $0\cdot172$  die Zahl  $0\cdot375 \pm 0\cdot006$  als Überführungszahl gefunden.

Vergleicht man nun die aus diesen drei Zahlen sich ergebenden Überführungszahlen des Chlors in  $\text{FeCl}_2$  mit anderen bisher gefundenen Überführungszahlen für dieses Ion in Lösungen von Chloriden zweiwertiger Metalle bei ähnlicher Konzentration und ausgeführt bei Zimmertemperatur, so scheinen sich die neuen Zahlen, so weit man dies bei dem spärlichen Material beurteilen kann, ziemlich gut einzuordnen (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 4.  
Konzentration vom Mittelwert 0.988.

Temperatur	Dauer in Minuten	Die Lösung vor dem Versuch enthielt in Äquivalenten in 100 Teilen	Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch enthielt						Übersetzungszahl	
			in Äquivalenten			in Gramm				
			Cl	Fe	H	C1	Fe	H	Cd	
266	20.0	0.11645	0.11236	0.00409	0.00775	48.869	0.06172	0.05225	0.445	0.11674
372	18.5°	0.11112	0.10498	0.00614	0.01165	48.910	0.06052	0.04776	0.00111	0.668
300	17.7	0.11112	0.10498	0.00614	0.01139	48.882	0.06041	0.04767	0.00135	0.653
312	21.3	0.10945	0.09033	0.01912	0.01207	50.886	0.06075	0.04289	0.00579	0.692
263	19.0	0.10945	0.09033	0.01912	0.01454	47.349	0.05703	0.03992	0.00257	0.834
356	20.1	0.10924	0.09226	0.01698	0.01534	48.017	0.05798	0.04078	0.00186	0.880
290	16.2	0.11286	0.09888	0.01398	0.01301	44.372	0.05495	0.04047	0.00147	0.746
264	15.9	0.11247	0.09774	0.01473	0.01205	44.609	0.05492	0.04091	0.00196	0.691
279	15.9	0.11247	0.09774	0.01473	0.01264	46.061	0.05677	0.04206	0.00207	0.725
345	15.8	0.11771	0.09879	0.01892	0.01242	47.798	0.06088	0.04423	0.00423	0.724
245	16.7	0.11771	0.09879	0.01892	0.01191	47.615	0.06049	0.04467	0.00391	0.685
250	16.3	0.11587	0.09834	0.01753	0.01110	47.462	0.05934	0.04333	0.00491	0.636

Mittelwert = 0.300 mit mittlerem Fehler =  $\pm 0.003$ .

Tabelle 5.  
Konzentration vom Mittelwert 0·494.

Temperatur	Dauer in Minuten	Die Lösung vor dem Versuch enthält in Äquivalenten in 100 Teilen	An der Anode entladene Äquivalente	Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch			Überführungszahl	
				enthalt				
				wog	in Äquivalenten	in Gramm		
C <sub>1</sub>	Fe	H	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	Fe	H	Cd	
156	21·8	0·06577	0·04908	0·01669	0·00603	39·307	0·02785	
187	22·5	0·06577	0·04908	0·01669	0·00796	40·776	0·02925	
244	20	0·06711	0·04862	0·01849	0·00847	54·889	0·03960	
181	18·6	0·06955	0·05110	0·01845	0·00822	40·285	0·03048	
206	16·7	0·06955	0·05110	0·01845	0·00836	41·960	0·03187	
182	15·8	0·06912	0·05124	0·01788	0·00763	43·721	0·03263	
192	16·6	0·06912	0·05124	0·01788	0·00818	40·839	0·03094	
338	16	0·05856	0·04665	0·01191	0·00989	42·081	0·02832	
204	17·9	0·05856	0·04665	0·01191	0·00707	42·444	0·02751	
189	15·5	0·05856	0·04665	0·01191	0·00656	46·757	0·02986	
260	14·2	0·06271	0·05057	0·01214	0·01024	58·171	0·04025	
233	15·3	0·06271	0·05057	0·01214	0·00888	62·938	0·04314	

Mittelwert = 0·326 mit mittlerem Fehler =  $\pm 0·005$ .

Tabelle 6.  
Konzentration vom Mittelwert 0·172.

Temperatur	Dauer in Minuten	Die Lösung vor dem Versuch enthielt in Äquivalenten in 100 Teilen			Die Anodenflüssigkeit nach dem Versuch enthielt			Überführungszahl				
		in Äquivalenten			in Gramm							
		Cl	Fe	H	Cl	Fe	H					
193	16·2°	0·02936	0·01644	0·01292	0·00567	57·551	0·01819	0·00899	0·00353	0·322	0·02943	0·390
238	15·9	0·02936	0·01644	0·01292	0·00630	61·105	0·01953	0·00949	0·00374	0·357	0·02943	0·350
229	16·5	0·02942	0·01658	0·01284	0·00610	60·672	0·01934	0·00947	0·00377	0·346	0·02941	0·393
247	15·9	0·02942	0·01658	0·01284	0·00581	58·232	0·01859	0·00911	0·00367	0·330	0·02939	0·366
220	17·4	0·02942	0·01658	0·01284	0·00610	54·856	0·01757	0·00858	0·00289	0·346	0·02948	0·375
236	16·3	0·02986	0·01738	0·01248	0·00590	60·706	0·01956	0·0094	0·00372	0·335	0·02987	0·410
257	17·6	0·02986	0·01738	0·01248	0·00641	57·565	0·01881	0·00935	0·00305	0·364	0·02983	0·379
231	18·1	0·02953	0·01719	0·01234	0·00618	58·975	0·01900	0·00961	0·00321	0·351	0·02952	0·336
253	17·2	0·02729	0·01524	0·01205	0·00608	58·633	0·01747	0·00841	0·00298	0·345	0·02721	0·376
169	14·0	0·03316	0·01884	0·01432	0·00451	59·989	0·02100	0·01089	0·00560	0·265	0·03328	0·367
192	15·3	0·03316	0·01884	0·01432	0·00573	62·504	0·02218	0·01119	0·00526	0·334	0·03320	0·377
184	15·1	0·03316	0·01884	0·01432	0·00436	55·327	0·01939	0·01000	0·00503	0·245	0·03305	0·389

Mittelwert = 0·375 mit mittlerem Fehler =  $\pm 0·006$ .

Tabelle 7.

	Äquivalente im Liter	$n/Cl$		Äquivalente im Liter	$n/Cl$
$FeCl_2$	0·988	0·700	$CaCl_2$	0·25	0·6081
	0·494	0·674		0·1	0·5951
	0·172	0·625		0·3	0·5841
$CuCl_2$	0·005	0·5951		0·2	0·5831
$CoCl_2$	0·005	0·5961		0·8	0·6174
$CdCl_2$	0·14—0·006	0·5681		0·5	0·6114
	0·13—0·0017	0·5702		0·2	0·5924
$ZnCl_2$	0·01—0·0026	0·6038		0·1	0·5804
$MnCl_2$	0·05	0·6131		0·4	0·5585
$MgCl_2$	0·05	0·6151		0·2	0·5855

<sup>1</sup> Bein, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 27, p. 1.  
<sup>2</sup> Goldhaber und Bukschnewski, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 37, p. 673.  
<sup>3</sup> Kümmel, Wiedemann's Annalen, Bd. 64, p. 655.  
<sup>4</sup> Hopfgartner, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 25, p. 115.  
<sup>5</sup> Noyes, Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 36, p. 63.

Trägt man die drei experimentell gefundenen Überführungszahlen des Ferroions in  $FeCl_2$  als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen auf und verbindet die drei gegebenen Punkte, so erhält man eine gekrümmte Linie, die verlängert die Ordinatenachse in einem Punkte, der ungefähr bei 0·414 liegt, schneiden würde, d. h. einer Lösung, die die Konzentration = 0, also unendliche Verdünnung besäße, würde ungefähr die Überführungszahl = 0·414 des Ferroions entsprechen (vgl. Fig. 2).

Berechnet man nach der Formel

$$1-n = \frac{u}{u+v}$$

die Beweglichkeit des Ferroions aus der Überführungszahl 0·375 bei der Konzentration 0·172 und der Überführungszahl 0·414 bei unendlicher Verdünnung, ergibt sich der Wert  $u = 39$  bei der Überführungszahl 0·375 und  $u = 46$  bei der Überführungszahl 0·414. Die Ionen Zn, Cu, Cd besitzen nach

Kohlrausch<sup>1</sup> bei unendlicher Verdünnung und 18° die gleiche Beweglichkeit  $u = 46$ , die Ionen Sr, Ca haben  $u = 51$ , Ba  $u = 55$ . Berechnet man aus der Überführungszahl des Ferroions in Ferrosulfatlösung = 0.302, die Szalagyi gefunden hat, die Beweglichkeit unter Benutzung des Wertes 68 für des  $\text{SO}_4$ -Ion, so ergibt sich  $u = 29$ .

Nach Riesenfeld und Reinhold<sup>2</sup> lässt sich die Hydratation des Anions  $A$  und die des Kations  $K$  aus der Beweg-

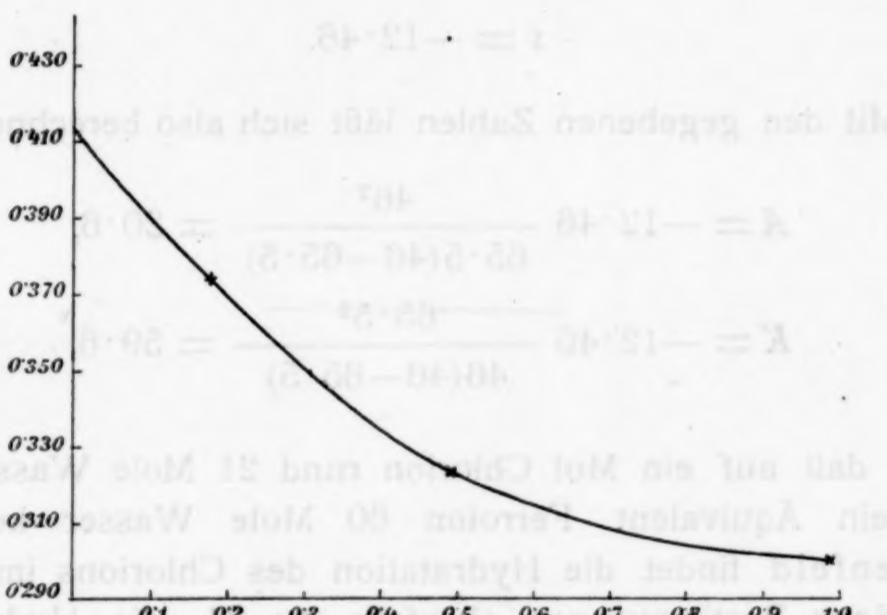


Fig. 2.

lichkeit der Ionen und aus der Änderung der Überführungszahl mit der Verdünnung berechnen, und zwar nach der Formel

$$A = x \frac{u_K^2}{v_A(u_K - v_A)} \quad K = x \frac{u_K^2}{u_K(u_K - v_A)} \quad (1)$$

$x$  ist uns gegeben durch die Gleichung

$$u_A = w_A - \frac{x}{a}, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Landolt-Bernstein-Roth, Tabellen, p. 1124.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 66, p. 672.

wobei  $a$  die Anzahl der Mole Wasser angibt, in welchen ein Äquivalent des Elektrolyts gelöst ist, in unserem Falle also

$$a = \frac{989 \cdot 08}{18 \times 0 \cdot 172} = 319 \cdot 6.$$

$n_a$  = Überführungszahl des Anions, hier = 0.625.

$n_a$  = wahre Überführungszahl, identisch mit der bei unendlicher Verdünnung, hier = 0.586.

Also ist nach der Formel 2

$$x = -12 \cdot 46.$$

Mit den gegebenen Zahlen läßt sich also berechnen, daß

$$A = -12 \cdot 46 \frac{46^2}{65 \cdot 5(46-65 \cdot 5)} = 20 \cdot 6,$$

$$K = -12 \cdot 46 \frac{65 \cdot 5^2}{46(46-65 \cdot 5)} = 59 \cdot 6,$$

d. h., daß auf ein Mol Chlorion rund 21 Mole Wasser und auf ein Äquivalent Ferroion 60 Mole Wasser kommen. Riesenfeld findet die Hydratation des Chlorions im Mittel aus neun Bestimmungen ebenfalls zu 21, die Hydratation des Kations beim Cd = 61, Cu = 57 Mole Wasser. Dies sind Werte, mit denen die oben für  $\text{FeCl}_2$ -Lösungen berechneten gut übereinstimmen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist also die Bestimmung der Überführungszahlen des Eisens in Ferrochloridlösungen, und zwar bei der mittleren Konzentration von 0.988 Äquivalent in 1000 g =  $0.300 \pm 0.003$ , bei der mittleren Konzentration von 0.494 Äquivalenten in 1000 g =  $0.326 \pm 0.005$  und bei der mittleren Konzentration von 0.172 Äquivalenten in 1000 g =  $0.375 \pm 0.006$ .

Die Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung würde sich durch graphische Extrapolation zu 0.414 ergeben. Die Beweglichkeit des Ferroions bei der Konzentration 0.172 wäre demnach  $u = 39$ , bei unendlicher Verdünnung  $u = 46$ . Aus diesen Zahlen folgt nach Riesenfeld und Reinhold

eine Hydratation des Chlorions zu 21 Molen Wasser, des Ferroions zu 60 Molen.

---

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Dr. Karl Hopfgartner, der mir vorliegende Arbeit angeraten hat und mir jederzeit mit seinem Rat hilfreich zur Seite stand, meinen ergebensten Dank aussprechen.

---



Lawson R. W., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. 80. Über die Existenz einer Polonium-Wasserstoffverbindung. (Mit 2 Textfiguren.)

Plattner J., Über Verseifungsprodukte des dimolekularen Isovalerylcyanids und eine neue Darstellung der Isobutyltartronsäure.

---

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien und bei allen andern Buchhandlungen.

---

Die Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

---

Zu den Bänden I bis X (Jahrgänge 1880 bis 1889) und XI bis XXII (Jahrgänge 1890 bis 1899) ist je ein Generalregister im akademischen Buchhandel zum Preise von 3 K 60 h — 3 M 60 pf, beziehungsweise 7 K — 7 M zu beziehen.

---

## SITZUNGSKALENDER DER MATHEM.-NATURW. KLASSE!

1915. — Die Zeiten sind der Tropenzeit.

Bischof 7. Über die Verteilung der Zeiten.

Jänn.	7. Donnerst.	Klassen-Sitz. 6h	10. Donnerst.	Klassen-Sitz. 6h
	14. »			
	21. »			
	28. »	Gesamt- » 6h		
Febr.	4. Donnerst.	Klassen- » 6h	1. Donnerst.	Klassen- » 6h
	11. »			
	18. »			
	25. »	Gesamt- » 6h		
März	4. Donnerst.	Klassen- » 6h	14. Donnerst.	Klassen-Sitz. 6h
	11. »			
	18. »			
	19. Freitag	Gesamt- » 6h		
April	29. Donnerst.	Klassen- » 6h	15. Freitag	Gesamt- » 6h
	6. Donnerst.	Klassen- » 6h		
	7. Freitag	Gesamt- » 6h		
	14. »	Klassen- » 6h		
Mai	20. Donnerst.	21. Donnerst.	Klassen- » 6h	
	27. »			Wahl-Sitz.
				d. Klasse 12h
	28. Freitag			Wahl-Sitz.
		d. Ges. Akad. 10h	25. Freitag	Gesamt- » 6h
	29. Samstag	Feierl. Sitzung 11h		
			4. Donnerst.	Klassen- » 6h
			9. Donnerst.	Klassen- » 6h
			17. Freitag	Gesamt- » 6h